

# 量子力学 notes-樱井纯

无敌焯侠

理论物理

南开大学物理科学学院

2025 年 12 月 3 日

## 目录

<b>1 量子力学基础概念</b>	<b>3</b>
1.1 Stern-Gerlach 实验	3
1.1.1 Stern-Gerlach 实验	3
1.1.2 连续的 Stern-Gerlach 实验	4
1.2 矩阵力学中的基本概念	7
1.2.1 右失空间和左失空间	7
1.2.2 厄米算符	8
1.3 矩阵表示论	9
1.3.1 本征右矢作基右矢	9
1.3.2 矩阵表示	10
1.3.3 自旋 $\frac{1}{2}$ 系统	10
1.4 测量和不确定性关系	11
1.4.1 测量公设	11
1.4.2 自旋 $\frac{1}{2}$ 系统	12
1.4.3 对易关系和对易可观测量	14
1.4.4 非对易的可观测量	16
1.4.5 不确定性关系	17
1.5 基的变换方法	19
1.5.1 基变换方法	19
1.5.2 对角化方法	20
1.5.3 酉等价可观测量	21
1.6 位矢、动量和平移	22

1.6.1	连续谱 . . . . .	22
1.6.2	位矢本征矢量和位矢观测量 . . . . .	22
1.6.3	平移算符的表示 . . . . .	23
1.6.4	动量算符为平移算符的生成元 . . . . .	25
1.6.5	正则对易关系 . . . . .	27
1.7	位矢空间和动量空间的波函数 . . . . .	28
1.7.1	位矢空间中的波函数 . . . . .	28
1.7.2	用位矢空间中基表示动量算符 . . . . .	30
1.7.3	动量空间中的波函数 . . . . .	31
1.7.4	高斯波包 . . . . .	32
<b>2</b>	<b>Approximation Methods and The Scattering Theory</b>	<b>34</b>
2.1	定态微扰方法论 (Time-Independent Perturbation Theory) . . . . .	34
2.1.1	Non-Degenerate Case(强调非简并情况薛定谔方程的近似解法) . . . . .	34
2.1.2	非简并微扰例子-二阶斯塔克效应 . . . . .	38
2.1.3	复习 Wigner-Eckart 定理和 Parity-selection Rule(矩阵元 0 值判定) . . . . .	38
2.1.4	Degenerate Case(强调简并情况薛定谔方程的近似解法) . . . . .	41
2.1.5	简并微扰例子-linear Stark effect(一般矩阵元计算方法) . . . . .	45
2.1.6	Spin-orbit Interaction and Fine Structure . . . . .	47
2.1.7	反常 Zeeman 效应 . . . . .	50
2.2	变分法 (Variation Methods) . . . . .	52
2.3	含时微扰方法论 . . . . .	54
2.3.1	相互作用绘景的引入和 Two-State Problems . . . . .	54
2.3.2	极时哈密顿量演化:Sudden Approximation 和 Adiabatic Approximation . . . . .	57
2.3.3	含时哈密顿量微扰理论 (积分数值解:Dyson Series) . . . . .	59
2.3.4	含时微扰例子:Constant Perturbation and Harmonic Perturbation . . . . .	60
2.3.5	经典辐射场的相互作用例子: 光电效应和吸收截面 . . . . .	65
2.4	散射理论 (Scattering Theory) . . . . .	67
2.4.1	用含时微扰来研究散射理论 . . . . .	67
2.4.2	Transition Rates and Cross Sections . . . . .	68
2.4.3	Lippmann-Schwinger equation . . . . .	69
2.4.4	散射振幅的定义与求解 . . . . .	69
2.4.5	光学定理 (The Optical Theorem) . . . . .	69
2.4.6	The Born Approximation 和汤川势 (Yukawa potential) . . . . .	69
2.4.7	相差和分波法 (Phase Shifts and Partial Waves) . . . . .	69
2.4.8	Eikonal Approximation . . . . .	69

# 1 量子力学基础概念

## 1.1 Stern-Gerlach 实验

### 1.1.1 Stern-Gerlach 实验

该实验装置的结构图如下:

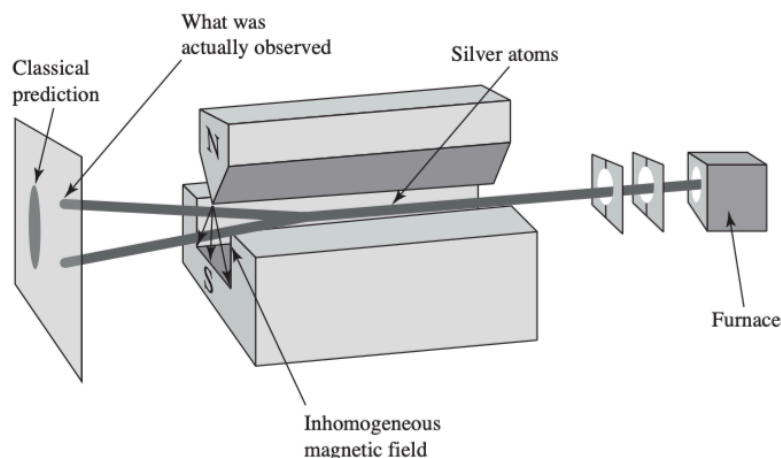


图 1: Stern-Gerlach 实验装置结构图

该试验内容为首先将银原子在加热炉中进行加热, 然后银原子通过容器的小孔溢出形成束流, 然后通过一个具有锐利边缘的磁性物质产生的不均匀磁场, 然后银原子束流在不均匀磁场中受到洛伦兹力的影响, 最后在荧光屏上形成一条条亮线.

接下来考虑不均匀磁场对银原子的作用, 此处对银原子模型进行简化, 银原子由原子核与 47 个电子构成, 其中 46 个电子形成球对称电子云且无净角动量 (由于最外层电子是  $5s^1$  轨道的, 故其轨道角动量也为 0). 忽略与讨论无关的核自旋后, 原子整体的角动量完全源于第 47 个 ( $5s$  轨道) 电子的自旋角动量, 此处"自旋"特指与轨道角动量相对的内禀角动量. 又因为 47 个电子依附于原子核 (其质量约为电子的  $2 \times 10^5$  倍), 因此重原子整体的磁矩等于第 47 个电子的自旋磁矩 (与轨道对称性有关). 换言之, 原子磁矩  $\mu$  与电子自旋  $S$  成正比:

$$\mu \propto S \quad (1.1)$$

这是因为在经典电动力学中, 一个带电粒子沿闭合轨道运动时, 会形成电流环, 从而产生磁偶极矩. 设: 粒子电荷  $q$ , 质量  $m$ , 则轨道角动量为

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (1.2)$$

那么它的轨道磁矩为:

$$\boldsymbol{\mu}_L = \frac{q}{2m} \mathbf{L} \quad (1.3)$$

对于电子, 电荷  $q = -e$ , 于是:

$$\boldsymbol{\mu}_L = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{L} \quad (1.4)$$

由类比  $L$  和  $S$  可以得出以上结果.

又由于磁场中电子势能关系, 分析其沿  $z$  方向的分力公式有

$$F_z = -\frac{\partial U}{\partial z} = \frac{\partial(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B})}{\partial z} = \frac{\partial(\mu_z B_z)}{\partial z} = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \quad (1.5)$$

当磁矩  $\boldsymbol{\mu}(S_z)$  的正负不同时, 原子所受力的方向也不同, 即该实验实现了对银原子最外层电子自旋  $z$  分量的测量.

由于银原子在加热炉中的方向是随机的, 故对于磁矩并未有具体的方向, 根据经典观点, 磁矩的取值应该是在  $-|\boldsymbol{\mu}| \sim |\boldsymbol{\mu}|$  之间. 所以最后在荧光屏上形成的亮线应该是连续的. 但实验结果显示, 荧光屏上形成的亮线是离散的上下两条, 即银原子最外层电子的自旋  $z$  分量只能取离散的值. 由此可根据 SG 实验推出电子自旋角动量是量子化 (quantization) 的.

以下是对自旋结果经典观点下预测和实际结果:

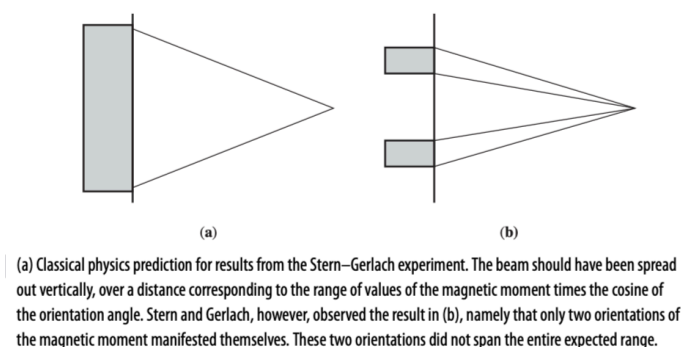


图 2: Stern-Gerlach 实验结果

### 1.1.2 连续的 Stern-Gerlach 实验

连续的 SG 实验示意图(3)所示, 注意实验 3, 按照经典观点,  $S_z$  被阻挡, 最后结果应该没有此类成像, 此处量子力学的解释为, 实验 3 中间的 SG $\hat{x}$  装置完全破坏了先前  $S_z$  所筛选信息.

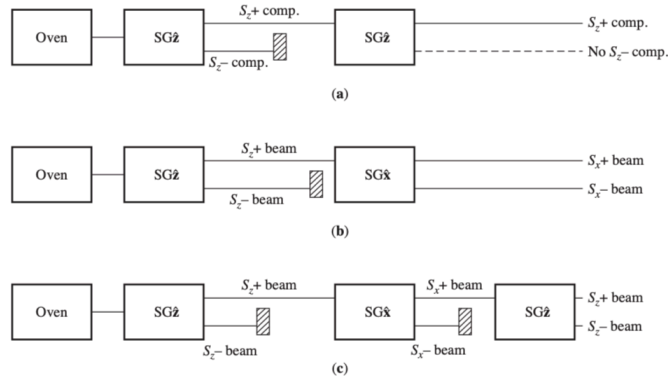


图 3: 连续的 Stern-Gerlach 实验示意图

上述现象类似经典物理学中偏振光的分解, 接下来我们通过对偏振光分解来研究自旋基态分解, 顺便建立有关量子力学的一些假设. 考虑一束沿  $z$  方向传播的单色光波, 偏振方向为  $x, y$ , 则其时空变化电场为:

$$\mathbf{E}(z, t) = E_0 \cos(kz - \omega t) \hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{E}(z, t) = E_0 \cos(kz - \omega t) \hat{\mathbf{y}} \quad (1.6)$$

其效果图如(4)所示, 考虑图中 (b), 最后依然有光线输出, 即使光线从偏振片  $x$  输入, 并且此时输出的光线没有  $y$  方向的分量, 说明了偏振片  $x'$  破坏了先前偏振片  $x$  所筛选的信息. 该情况与图(3)中的 (b) 情况类似.

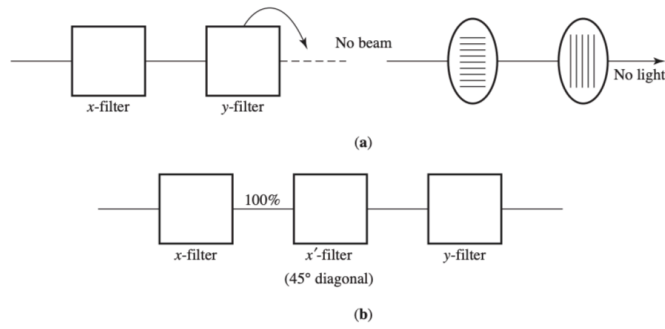


图 4: 偏振光的分解

偏振光的正交分解示意图如(5)所示, 根据经典电动力学的理论框架, 可对偏振光进行分解, 如下

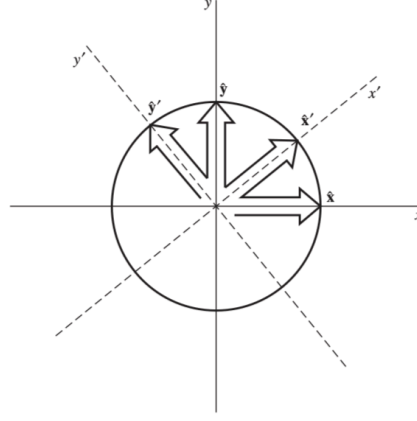


图 5: 偏振光的正交分解

所示:

$$\begin{aligned} E_0 \hat{\mathbf{x}}' \cos(kz - \omega t) &= E_0 \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{\mathbf{x}} \cos(kz - \omega t) + \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{\mathbf{y}} \cos(kz - \omega t) \right], \\ E_0 \hat{\mathbf{y}}' \cos(kz - \omega t) &= E_0 \left[ -\frac{1}{\sqrt{2}} \hat{\mathbf{x}} \cos(kz - \omega t) + \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{\mathbf{y}} \cos(kz - \omega t) \right]. \end{aligned} \quad (1.7)$$

对于图(4)(b), 经过  $x'$ -filter 的光线可以被表示  $x$  和  $y$  的线性组合, 由此, 最后经过偏振片  $x'$  的光线可以被表示为  $y$ -filter 的光线仅仅选择了偏振方向为  $y$  的光线.

对比图(3)(c) 和图(4)(b), 我们发现, 银原子自旋分解情况与偏振光正交分解情况类似, 可以考虑用 2 维向量空间来表示, 对于图(3)(c) 中  $S_{x+}, S_{x-}$ -beam(类比偏振光经过  $x'$ -filter,  $y'$ -filter), 则有如下类似形式

$$|S_x; \pm\rangle = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} |S_z; +\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |S_z; -\rangle \quad (1.8)$$

此处,  $S_{z+}, S_{z-}$  分别类比偏振方向为  $x, y$  的偏振光.

接下来考虑如何构造  $S_{y+}, S_{y-}$  的自旋基态, 由于构造  $S_x$  的自旋基态时用了  $S_z$  的两类线性组合, 故在此基础上, 无论  $S_y$  如何表示, 他最终都可以表示为  $S_x$  有关的线性组合, 这明显是不符合实验的.

该情况依然可以根据偏振光的分解来类比, 考虑圆偏振光 (之前是线偏振光), 当圆偏振光经过对应滤光片时, 会产生同等概率光束, 则有如下数学表达:

$$\mathbf{E} = E_0 \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{\mathbf{x}} \cos(kz - \omega t) + \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{\mathbf{y}} \cos(kz - \omega t + \frac{\pi}{2}) \right] \quad (1.9)$$

根据电动力学经典理论, 引入复振幅  $\epsilon$ , 有  $\mathbf{Re}\{\epsilon\} = \mathbf{E}/E_0$ , 有:

$$\epsilon = \left[ \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{\mathbf{x}} e^{i(kz - \omega t)} + \frac{i}{\sqrt{2}} \hat{\mathbf{y}} e^{i(kz - \omega t)} \right] \quad (1.10)$$

对比以上结果有如下类似形式

$$|S_y; \pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |S_z; +\rangle \pm \frac{i}{\sqrt{2}} |S_z; -\rangle, \quad (1.11)$$

注意这里复数构造的巧妙, 此时, 银原子所有的自旋态都可以被表示了, 最后基于连续的 Stern-Gerlach 实验, 我们根据类比偏振光在经典电动力学的基础下得出了结论.

## 1.2 矩阵力学中的基本概念

### 1.2.1 右矢空间和左矢空间

通过 Stern-Gerlach 实验, 我们考虑了利用二维向量空间的基来表示自旋态. 我们考虑一个复向量空间, 其维度根据所研究物理系统的性质而决定, 此处的维度可以连续或者是离散的 **Hilbert 空间** (物理意义上的 Hilbert 空间).

**Definition 1.1** (右矢、右矢空间). 在量子力学中, 一个物理态 (例如具有确定自旋取向的银原子) 由复向量空间中的一个态矢量表示. 我们将此类矢量称为**右矢** (*ket*), 记作  $|\alpha\rangle$ . 该态右矢被假设包含物理态的全部信息.

右矢运算满足加法和数乘, 当数乘系数为 0 时, 定义为零右矢, 对右矢进行数乘运算不改变右矢本身携带的信息.

根据高等代数中线性空间的定义, 不难类比给出**右矢空间** (*ket space*) 的定义, 即封闭性, 零元, 加法和数乘的对应法则等.

**Definition 1.2** (可观测量、算符). 在向量空间中可以被表示为**算符** (*operator*) 的物理量叫做**可观测量** (*observable*), 可观测量的数学表示为算符  $A$ , 其作用于右矢  $|\alpha\rangle$  上, 得到一个新的右矢  $A|\alpha\rangle$ . 算符的作用可以看作是对右矢进行变换.

**Definition 1.3** (本征右矢、本征值、本征态). 类似于数学中的线性映射, 若存在一右矢, 使得算符  $A$  作用于该右矢上时的效果等价于对该右矢数乘一常数, 即

$$A|\alpha_1\rangle = a_1|\alpha_1\rangle, \quad A|\alpha_2\rangle = a_2|\alpha_2\rangle \cdots \quad (1.12)$$

则称该右矢为算符  $A$  的**本征右矢** (*eigenkets*), 其中, 这些数乘系数  $\{a_1, a_2, \dots\}$  被称为**本征值** (*eigenvalues*).

若一物理态是本征的, 则称该物理态为**本征态** (*eigenstates*), 即本征右矢对应的物理态, 如自旋角动量在  $z$  方向的分量算符  $S_z |S_z; \pm\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} |S_z; \pm\rangle$ .

我们关注的是由可观测量  $A$  的  $N$  个本征右矢张成的  $N$  维向量空间. 该向量空间中的任意一个右矢  $|\alpha\rangle$ , 可以表示为

$$|\alpha\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |\alpha_i\rangle \quad (1.13)$$

其中  $c_i$  为复数系数,  $|\alpha_i\rangle$  为可观测量  $A$  的本征右矢, 该展开的方式是唯一的.

接下来介绍左矢空间, 该空间与右矢空间是对偶 (dual) 的关系.

**Definition 1.4** (左矢、左矢空间). 假设对于任意的右矢  $|\alpha\rangle$  都存在一对偶的矢量, 对于任意的右矢空间也都存在对偶的向量空间, 称该对偶的向量和向量空间为**左矢 (bra)** 和**左矢空间 (bra space)**, 同样的, 左矢空间可以由与本征右矢对偶的本征左矢张成, 左矢和右矢间的对偶关系为一一对应的.

**Definition 1.5** (内积). 接下来定义左矢和右矢间的**内积 (inner product)**, 记作  $\langle\beta|\alpha\rangle$ , 该内积是一个复数.

我们公设内积的两个性质, 首先有对偶关系, 即

$$\langle\beta|\alpha\rangle = \langle\alpha|\beta\rangle^* \quad (1.14)$$

二者是相互**复共轭**的, 其次, 相同态的左右矢内积为实数, 且非负, 即

$$\langle\alpha|\alpha\rangle \geq 0 \quad (1.15)$$

且当且仅当  $|\alpha\rangle = 0$  时,  $\langle\alpha|\alpha\rangle = 0$ .

另外有正交性、归一化、范数、模长等定义与数学中的定义类似, 此处不过多赘述.

### 1.2.2 厄米算符

**Definition 1.6** (厄米算符). 在量子力学中, 由公设, 对任意算符  $X$  都有

$$\langle\beta|X^\dagger|\alpha\rangle = \langle\alpha|X|\beta\rangle^*, \quad (1.16)$$

称  $X^\dagger$  是  $X$  的**伴随 (adjoint)** 算符, 当且仅当算符  $X$  满足  $X^\dagger = X$  时, 该算符  $X$  是**厄米的 (Hermitian)**, 并称  $X$  为厄米算符.

算符间的运算只满足结合律, 一般不满足交换律, 与数学中矩阵的概念类似, 算符相乘后对偶等于算符对偶后相乘.

**Definition 1.7** (外积). 定义为  $|\beta\rangle\langle\alpha|$  为**外积 (outer product)**, 与内积不同的是, 外积运算的结果可被认为是算符而非常数.

需要注意的是, 对偶是指算符间的, 如  $X|\alpha\rangle$  的对偶为  $\langle\alpha|X^\dagger$ , 二者并不相等, 只是对偶关系而已, 对偶关系发生在算符中, 而共轭是指内积间的 (内积为复常数), 根据假设公理有,  $\langle\beta|X|\alpha\rangle^* = \langle\alpha|X^\dagger|\beta\rangle$ .



### 1.3 矩阵表示论

#### 1.3.1 本征右矢作基右矢

量子力学中, 厄米算符通常表示物理的某些可观测量, 在后续笔记中, 将可观测量算符写为算符  $A$ , 对一般算符写为  $X$ , 对于厄米算符  $A$  的本征值和本征右矢有如下定理

**Theorem 1.1** (厄米算符性质). 厄米算符  $A$  的本征值都是实数,  $A$  的所有不同本征值对应的本征右矢都是正交 (*orthonormal*) 的, 即  $\langle a'' | a' \rangle = \delta_{a'' a'}$ .

根据右矢空间的构造,  $A$  的本征右矢必然构造成一个完备集, 故该算符的归一化本征右矢构成一个完备的正交归一集, 即  $A$  的本征右矢可以作为**基右矢 (base kets)** 来使用. 对于式(1.13), 我们可以根据本征右矢正交的性质来确定系数  $c_i$ , 即

$$c_i = \langle \alpha_i | \alpha \rangle \quad (1.17)$$

故有

$$|\alpha\rangle = \sum_{i=1}^N |\alpha_i\rangle \langle \alpha_i | \alpha \rangle \quad (1.18)$$

该式表明, 任意右矢都可以表示为本征右矢的线性组合, 可以与欧几里得空间内的向量空间类比, 对于欧几里得空间, 有

$$\mathbf{V} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{e}}_i (\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \mathbf{V}). \quad (1.19)$$

其中  $\hat{\mathbf{e}}_i$  为正交的单位向量.

由于  $|\alpha\rangle$  具有任意性, 故有

$$\sum_{i=1}^N |\alpha_i\rangle \langle \alpha_i| = I \quad (1.20)$$

其中  $I$  为单位算符. 根据上述完备性关系, 若  $|\alpha\rangle$  已归一化, 则可计算出

$$\sum_{i=1}^N |c_i|^2 = \sum_{i=1}^N \langle \alpha | \alpha_i \rangle \langle \alpha_i | \alpha \rangle = \langle \alpha | \left( \sum_{i=1}^N |\alpha_i\rangle \langle \alpha_i| \right) | \alpha \rangle = \langle \alpha | I | \alpha \rangle = \langle \alpha | \alpha \rangle = 1 \quad (1.21)$$

$|\alpha_i\rangle \langle \alpha_i|$  可以被看作投影算符, 若将其作用在任意右矢  $|\alpha\rangle$  有

$$|\alpha_i\rangle \langle \alpha_i | \alpha \rangle = c_i |\alpha_i\rangle \quad (1.22)$$

可以看出该算符将该右矢的  $|\alpha_i\rangle$  分量找到, 记该投影算符为  $\Lambda_{\alpha_i} = |\alpha_i\rangle \langle \alpha_i|$ .

### 1.3.2 矩阵表示

接下来介绍如何利用方阵来表示一般算符  $X$ , 在算符  $X$  上作用 2 次式(1.20)有

$$X = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N |\alpha_i\rangle \langle \alpha_i| X |\alpha_j\rangle \langle \alpha_j| = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \alpha_i| X |\alpha_j\rangle |\alpha_i\rangle \langle \alpha_j|. \quad (1.23)$$

将上式重排进  $N \times N$  的方阵, 并根据左矢为行, 右矢为列的索引, 有如下矩阵表示法

$$\hat{X} \doteq \begin{bmatrix} \langle \alpha_1|X|\alpha_1\rangle & \langle \alpha_1|X|\alpha_2\rangle & \cdots & \langle \alpha_1|X|\alpha_N\rangle \\ \langle \alpha_2|X|\alpha_1\rangle & \langle \alpha_2|X|\alpha_2\rangle & \cdots & \langle \alpha_2|X|\alpha_N\rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \alpha_N|X|\alpha_1\rangle & \langle \alpha_N|X|\alpha_2\rangle & \cdots & \langle \alpha_N|X|\alpha_N\rangle \end{bmatrix} \quad (1.24)$$

此处注意  $\langle \alpha_1|X|\alpha_2\rangle$  中的  $X$  是指的算符而非矩阵, 在高等代数中代表的是线性映射  $\sigma$ , 而非具体的该映射在某一基下的表示矩阵, 等式左侧的  $\hat{X}$  才代表具体的表示矩阵, 同一变换下不同的表示矩阵之间的关系为相似关系. 若  $X$  为厄米算符, 则对其中的每个元素取都有

$$\langle \alpha_i|X|\alpha_j\rangle = \langle \alpha_j|X|\alpha_i\rangle^* \quad (1.25)$$

对于任意右矢  $|\gamma\rangle = X|\alpha\rangle$ , 其展开系数可以通过左乘  $\langle \alpha_i|$  得到

$$\langle \alpha_i|\gamma\rangle = \langle \alpha_i|X|\alpha\rangle = \sum_{j=1}^N \langle \alpha_i|X|\alpha_j\rangle \langle \alpha_j|\alpha\rangle = \sum_{j=1}^N \hat{X}_{ij} c_j \quad (1.26)$$

其中  $\hat{X}_{ij} = \langle \alpha_i|X|\alpha_j\rangle$  为矩阵  $\hat{X}$  的第  $i$  行第  $j$  列元素. 此处计算系数时可以利用在算符或左右矢之间插入式(1.20)来转换运算, 任意左矢的表达为对右矢的对偶, 矩阵表示为复转置.

此时, 若对于可观测量算符  $A$  的本征右矢作为基右矢的话, 表示矩阵  $\hat{A}$  则可化为对角矩阵, 其中每一元素为

$$\hat{A}_{ij} = \langle \alpha_i|A|\alpha_j\rangle = a_i \delta_{ij} \quad (1.27)$$

其中  $a_i$  为本征值,  $\delta_{ij}$  为克罗内克符号.

故若式(1.23)中的算符为厄米算符  $A$ , 则有算符表示形式:

$$A = \sum_{i=1}^N a_i |\alpha_i\rangle \langle \alpha_i| = \sum_{i=1}^N a_i \Lambda_{\alpha_i}. \quad (1.28)$$

### 1.3.3 自旋 $\frac{1}{2}$ 系统

根据式(1.28), 我们可以将自旋  $\frac{1}{2}$  系统的自旋算符  $S_z$  表示为

$$S_z = \frac{\hbar}{2} (|S_z; +\rangle \langle S_z; +| - |S_z; -\rangle \langle S_z; -|) = \frac{\hbar}{2} (|+\rangle \langle +| - |-\rangle \langle -|) \quad (1.29)$$

此后将  $|S_z; +\rangle$  算符简记为  $|+\rangle$

接下来介绍上升和下降算符:

$$S_+ = \hbar|+\rangle\langle-|, \quad S_- = \hbar|-\rangle\langle+| \quad (1.30)$$

对于该自旋系统, 其基右矢用矩阵表示为:

$$|+\rangle \doteq \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad |-\rangle \doteq \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (1.31)$$

$$\hat{S}_z \doteq \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad \hat{S}_+ \doteq \hbar \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{S}_- \doteq \hbar \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.32)$$

表示基右矢的列向量只是代表该右矢在基下的坐标, 表示算符的矩阵则可认为每个元素是需要通过投影算符作用在任意右矢的.

## 1.4 测量和不确定性关系

### 1.4.1 测量公设

在建立右矢空间的数学框架后, 我们接下来探究量子力学中的测量理论, 测量总是迫使系统跃迁至被测动力学变量的本征态.

系统状态由右矢线性组合表示为(1.13), 测量实施时, 系统被抛入  $A$  的某个本征态, 即变为

$$|\alpha\rangle \rightarrow |\alpha_i\rangle, \quad \text{with probability } P_i = |c_i|^2 = |\langle\alpha_i|\alpha\rangle|^2 \quad (1.33)$$

此处为公设的概率.

尽管我们讨论的是单个物理系统, 但要实证地确定概率(1.33), 必须考察对系综 (即由全同制备物理系统构成的集合) 进行的大量测量. 该系综中所有系统均由相同右矢  $|\alpha\rangle$  表征, 此类系综称为纯系综.

但该公设是从量子力学层面给出, 本身并不可证明, 只能通过上述系综实验来检验其预言是否与观测相符.

该公设在两种特殊情况下会具有合理性, 情况一为测量前态矢已经为本征右矢  $|\alpha_1\rangle$  了, 则其预言得  $a_1$  得概率为 100%, 即对同一可观测量的连续多次测量将给出相同的观测结果. 情况二为初态矢为  $|\alpha_1\rangle$ , 其跃迁至另一本征态  $|\alpha_2\rangle$  的概率为 0, 因为二者正交, 例如当自旋  $\frac{1}{2}$  系统处于  $|S_z; +\rangle$  时, 必然不处于  $|S_z; -\rangle$  态.

**Definition 1.8** (期望值). 我们定义可观测量算符  $A$  施加于任意右矢  $|\alpha\rangle$  的期望值 (*expectation value*) 为

$$\langle A \rangle_\alpha = \langle \alpha | A | \alpha \rangle = \sum_{i=1}^N a_i |\langle \alpha_i | \alpha \rangle|^2 = \sum_{i=1}^N a_i |c_i|^2 \quad (1.34)$$

它可以被理解为在大量测量中的一个平均测量值.

此处对于任意右矢  $|\alpha\rangle$ , 要分清楚  $|\alpha\rangle, A|\alpha\rangle, \langle\alpha|A|\alpha\rangle$  的区别,  $|\alpha\rangle$  是一个右矢,  $A|\alpha\rangle$  是算符  $A$  作用于右矢  $|\alpha\rangle$  后的结果,  $\langle\alpha|A|\alpha\rangle$  是一个复数, 是期望值, 其中

$$\begin{aligned} |\alpha\rangle &= \sum_{i=1}^N |\alpha_i\rangle |\langle\alpha_i|\alpha\rangle| = \sum_{i=1}^N c_i |\alpha_i\rangle \\ A|\alpha\rangle &= \sum_{i=1}^N a_i |\alpha_i\rangle |\langle\alpha_i|\alpha\rangle| = \sum_{i=1}^N a_i c_i |\alpha_i\rangle \\ \langle\alpha|A|\alpha\rangle &= \sum_{i=1}^N a_i |\langle\alpha_i|\alpha\rangle|^2 = \sum_{i=1}^N a_i |c_i|^2 \end{aligned} \quad (1.35)$$

#### 1.4.2 自旋 $\frac{1}{2}$ 系统

接下来我们尝试用本征右矢  $|\pm\rangle$  作为基右矢来表示出  $S_x, S_y$  的本征右矢. 首先有内积知  $c_i = 1/\sqrt{2}$

$$|\langle+|S_x;+\rangle| = |\langle-|S_x;+\rangle| = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (1.36)$$

此处我们想仅用两个线性无关的基右矢来表示出  $S_x, S_y$  的本征右矢、复二维空间中任意一右矢, 这里引入相位的概念, 有

$$|S_x;+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\delta_1}|-\rangle, \quad (1.37)$$

和

$$|S_x;-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\delta_1}|-\rangle, \quad (1.38)$$

对  $S_y$  而言有类似的表达式为

$$|S_y;\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|+\rangle \pm \frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\delta_2}|-\rangle, \quad (1.39)$$

又由

$$|\langle S_y;\pm | S_x;+\rangle| = |\langle S_y;\pm | S_x;-\rangle| = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad (1.40)$$

可确定两相位之差的值,

$$\frac{1}{2} \left| 1 \pm e^{i(\delta_1 - \delta_2)} \right| = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (1.41)$$

从而  $\delta_2 - \delta_1 = \frac{\pi}{2} / -\frac{\pi}{2}$ , 其空间表示为布洛赫球面(6), 该球面上任意一点都可以表示为自旋  $\frac{1}{2}$  系统的某一态.

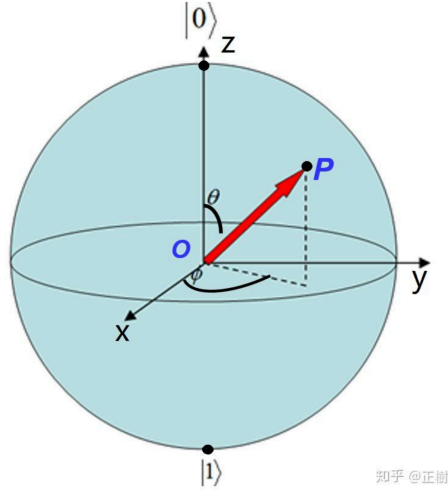


图 6: 布洛赫球面

布洛赫球面本质是建立了一个复二维空间上复球面到实三维空间球面的映射关系, 即建立了

$$|\psi\rangle = \cos \frac{\theta}{2} |+\rangle + e^{i\phi} \sin \frac{\theta}{2} |-\rangle \quad (1.42)$$

到

$$\psi(\theta, \phi) = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta) \quad (1.43)$$

的映射关系 (注意这里并不是一一映射, 详细看经典力学转动理论部分).

根据布洛赫球可知, 在坐标轴上的态为纯态, 其他任意矢量态为混合态, 混合态在被测量后都会坍缩为某一纯态.

故取  $\delta_1 = 0, \delta_2 = \frac{\pi}{2}$  有如下结果:

$$\begin{aligned} |S_x; \pm\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |+\rangle \pm \frac{1}{\sqrt{2}} |-\rangle, \\ |S_y; \pm\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |+\rangle \pm \frac{i}{\sqrt{2}} |-\rangle, \end{aligned} \quad (1.44)$$

根据式(1.28), 有

$$\begin{aligned} S_x &= \frac{\hbar}{2} [(|+\rangle\langle -|) + (|-\rangle\langle +|)], \\ S_y &= \frac{\hbar}{2} [-i(|+\rangle\langle -|) + i(|-\rangle\langle +|)]. \end{aligned} \quad (1.45)$$

该结论满足之前用类比偏振光分解讨论的自旋  $\frac{1}{2}$  系统的自旋算符  $S_x, S_y$  的本征右矢的结果.

## 1.4.3 对易关系和对易可观测量

**Definition 1.9** (对易关系). 算符  $S_x, S_y, S_z$  满足如下对易关系

$$[S_i, S_j] = i\epsilon_{ijk}\hbar S_k, \quad i, j, k = x, y, z \quad (1.46)$$

同时满足如下的反对易关系

$$\{S_i, S_j\} = i\hbar^2 \delta_{ij} \quad (1.47)$$

其中,  $\delta_{ij}, \epsilon_{ijk}$  分别为克罗内克符号和列维-奇维塔符号, 被定义为

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j, \\ 0 & i \neq j, \end{cases}$$

和

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 & ijk = xyz \quad yzx \quad zxy, \\ -1 & ijk = xzy \quad yxz \quad zyx, \\ 0 & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (1.48)$$

对易关系和反对易关系分别定义为

$$[A, B] = AB - BA, \quad \{A, B\} = AB + BA \quad (1.49)$$

这里的反对易关系是自旋  $\frac{1}{2}$  系统里的特殊性质, 定义平方和算符为

$$\mathbf{S}^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = \frac{3\hbar^2}{4} I \quad (1.50)$$

则有

$$[\mathbf{S}^2, S_i] = 0, \quad i = x, y, z \quad (1.51)$$

对于更高自旋系统,  $\mathbf{S}^2$  的平方和算符不再为参数乘单位算符的形式.

对于可观测算符  $A, B$ , 若满足  $[A, B] = 0$ , 则称  $A, B$  为**对易可观测量 (commuting observables)**.

在上述讨论中, 我们刻意忽略了存在线性无关的本征右矢但本征值相同的情况, 假设存在两个(或更多)线性无关的  $A$  的本征右矢具有相同的本征值, 则称这两个本征右矢的本征值是**简并 (degeneracy)**, 即存在多个本征右矢对应同一本征值的情况.

首先假设右矢空间可以由  $A$  的本征右矢张成, 同时可将该右矢空间看作由  $B$  的本征右矢张成, 对于对易的算符  $A, B$  首先有如下定理

**Theorem 1.2.** 设  $A$  和  $B$  为相容可观测量, 且  $A$  的本征值非简并. 则矩阵元  $\langle a'' | B | a' \rangle$  均为对角元.(请注意: 若以  $\{|a'\rangle\}$  作为基右矢,  $A$  的矩阵元已是对角的.)

$B$  的本征值为  $b' = \langle a' | B | a' \rangle$ .

证明. The proof of this important theorem is extremely simple. Using the definition (1.119) of compatible observables, we observe that

$$\langle a'' | [A, B] | a' \rangle = (a'' - a') \langle a'' | B | a' \rangle = 0 \quad (1.52)$$

So  $\langle a'' | B | a' \rangle$  must vanish unless  $a' = a''$ , which proves our assertion.  $\square$

则根据(1.23), 算符  $B$  可写为

$$B = \sum_{a''} |a''\rangle \langle a'' | B | a''\rangle \langle a''|. \quad (1.53)$$

将其作用在  $A$  的本征右矢上, 有

$$B|a'\rangle = \sum_{a''} \langle a'' | B | a' \rangle |a''\rangle = \langle a' | B | a' \rangle |a'\rangle = \langle a' | B | a' \rangle |a'\rangle = b' |a'\rangle \quad (1.54)$$

故  $|a'\rangle$  是  $A, B$  的共同本征右矢.

综上, 我们已经证明了**相容可观测量具有共同本征右矢**. 尽管上述证明基于  $A$  的本征右矢非简并的情形, 该结论在  $n$  重简并时依然成立, 即

$$A |a'^{(i)}\rangle = a' |a'^{(i)}\rangle \quad \text{其中 } i = 1, 2, \dots, n \quad (1.55)$$

此处  $|a'^{(i)}\rangle$  可通过高斯-施密特正交化法重新构造出  $A$  的  $n$  个相互正交归一的本征右矢, 均具有相同本征值  $a'$ . 以下为证明: 设正交化前的任意态矢满足  $A|\psi_k\rangle = a'|\psi_k\rangle (k = 1, \dots, n)$ . 取正交化后的新基矢为原态矢的线性组合:

$$|\phi_m\rangle = \sum_{k=1}^n c_{mk} |\psi_k\rangle \quad (1.56)$$

计算  $A$  作用在新基矢上:

$$A|\phi_m\rangle = A \left( \sum_k c_{mk} |\psi_k\rangle \right) = \sum_k c_{mk} A|\psi_k\rangle = \sum_k c_{mk} a' |\psi_k\rangle = a' \left( \sum_k c_{mk} |\psi_k\rangle \right) = a' |\phi_m\rangle \quad (1.57)$$

XS

用  $|a', b'\rangle$  表示的  $A$  和  $B$  的共同本征右矢具有如下性质:

$$\begin{aligned} A |a', b'\rangle &= a' |a', b'\rangle \\ B |a', b'\rangle &= b' |a', b'\rangle. \end{aligned} \quad (1.58)$$

当存在简并情况时, 该表示方法有很大的作用. 根据我们之前讨论, 对易算符具有共同的本征右矢, 假设我们已找到一组最大对易可观测量集——即无法再添加任何新算符而不破坏对易关系(1.49). 单

个算符  $A, B, C, \dots$  的本征值可能存在简并, 但若指定组合  $(a', b', c', \dots)$ , 则对应的  $A, B, C, \dots$  共同本征右矢将被唯一确定. 我们仍可用组合指标  $K'$  表示  $(a', b', c', \dots)$ . 此时正交归一关系为:

$$\langle K'' | K' \rangle = \delta_{K'K''} = \delta_{aa'} \delta_{bb'} \delta_{cc'} \dots \quad (1.59)$$

而完备性关系 (或称封闭性) 可写作:

$$\sum_{K'} |K'\rangle \langle K'| = \sum_{a'} \sum_{b'} \sum_{c'} \dots |a', b', c', \dots\rangle \langle a', b', c', \dots| = \mathbf{1} \quad (1.60)$$

综上, 共同本征态的本质是同时承载多个算符的本征值, 而非对应不同本征值, 即本征值组合唯一确定一个共同本征态.

接下来考察相容可观测量  $A, B$  的测量过程, 假设测量  $A$  得到测量结果  $a'$ , 然后测量  $B$  得到  $b'$ , 然后再次测量  $A$ , 依然得到  $a'$ , 因为第二次测量  $B$  并不会破坏第一次测量  $A$  所获的信息. 对于非简并情况, 第一次对  $A$  测量确定  $a'$  后根据(1.54)可直接确定对  $B$  的测量结果:

$$|\alpha\rangle \xrightarrow{A \text{ 测量}} |a', b'\rangle \xrightarrow{B \text{ 测量}} |a', b'\rangle \xrightarrow{A \text{ 测量}} |a', b'\rangle \quad (1.61)$$

对于有简并本征值的情况, 首次  $A$  测量得  $a'$  后, 系统坍缩至线性叠加态:

$$\sum_{i=1}^n c_{a'}^{(i)} |a', b^{(i)}\rangle \quad (1.62)$$

其中  $n$  为简并度, 所有  $|a', b^{(i)}\rangle$  对算符  $A$  均有相同本征值  $a'$ , 然后, 第二次  $B$  测量从叠加态中筛选出特定项 (如  $|a', b^{(j)}\rangle$ ), 第三次  $A$  测量作用于该态, 仍得  $a'$ .

#### 1.4.4 非对易的可观测量

接下来介绍非平凡的非对易的可观测量, 非对易的可观测量之间并没有完备的共同本征右矢, 但对于某些特殊的右矢子空间, 非对易可观测量仍可能存在共同本征右矢. 考虑  $l=0$  的态 ( $s$  态), 虽然  $L_x$  和  $L_z$  不对易, 但该态却是  $L_x$  和  $L_z$  的共同本征态 (两算符本征值均为零). 此时子空间维度为一.

接下来通过连续的 SG 实验来展示非对易可观测量经过测量时的行为, 考虑图(7)(a), 可知  $|c'\rangle$  的测量的概率为:

$$|\langle c' | b' \rangle|^2 |\langle b' | a' \rangle|^2. \quad (1.63)$$

接着对  $b'$  求和得实际测量到  $c'$  的所有概率

$$\sum_{b'} |\langle c' | b' \rangle|^2 |\langle b' | a' \rangle|^2 = \sum_{b'} \langle c' | b' \rangle \langle b' | a' \rangle \langle a' | b' \rangle \langle b' | c' \rangle. \quad (1.64)$$

现在我们从理论角度分析, 测量过程中的概率传播可以用图(7)(b) 来表示, 即  $B$ - 筛选器不存在, 则获得  $c'$  的测量的概率为:



$$|\langle c' | a' \rangle|^2 = \left| \sum_{b'} \langle c' | b' \rangle \langle b' | a' \rangle \right|^2 = \sum_{b'} \sum_{b''} \langle c' | b' \rangle \langle b' | a' \rangle \langle a' | b'' \rangle \langle b'' | c' \rangle. \quad (1.65)$$

注意到(1.64)和(1.65)并不一样, 二者的区别在于对  $C$  筛选器而言,  $B$  测量是否被执行, 对图(7)(a) 而言, 我们通过实验确证了哪些  $B$  的本征值被实现; 对图(7)(b) 而言, 我们仅通过理论在理论概念上认为  $a'$  是由不同  $b'$  叠加而成.

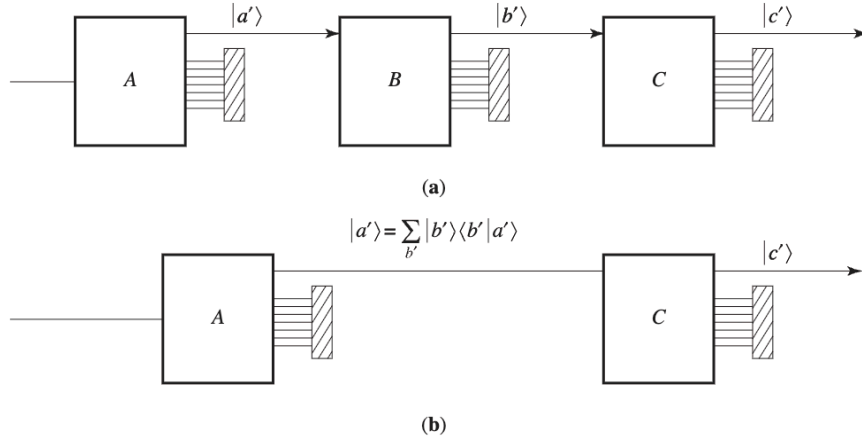


图 7: 连续的 SG 选择实验示意图

换言之, 实际记录各  $b'$  路径的概率与仅进行数学求和存在本质差异——即便最终都对  $b'$  求和, 此即量子力学的核心所在. 在无简并前提下: 当且仅当满足以下条件之一时, 两表达式相等:

$$[A, B] = 0 \quad \text{或} \quad [B, C] = 0 \quad (1.66)$$

#### 1.4.5 不确定性关系

**Definition 1.10** (弥散). 首先定义一算符为  $\Delta A = A - \langle A \rangle$ , 其中  $\langle A \rangle$  为算符  $A$  作用在某一右矢上的期望值. 则  $(\Delta A)^2$  被称为  $A$  的弥散 (*dispersion*), 有

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle = \langle (A^2 - 2A\langle A \rangle + \langle A \rangle^2) \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2, \quad (1.67)$$

本征右矢的弥散为 0, 被称为锐利的 (sharp), 而非本征态而言, 弥散则为正值, 被称为模糊的 (fuzzy), 例如, 对自旋  $\frac{1}{2}$  系统的  $S_z$  态而言,  $S_x$  的弥散为  $\frac{\hbar^2}{4}$ , 计算过程如下: 首先  $S_z$  本征右矢和  $S_x, S_x^2$  算符矩阵分别为

$$|S_z+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

和

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_x^2 = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}^2 = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

期望值为

$$\langle S_x \rangle = \langle S_z + |S_x|S_z \rangle = 0$$

接下计算  $\langle S_x^2 \rangle$  的期望值

$$\langle S_x^2 \rangle = \langle S_z + |S_x|S_z \rangle$$

代入  $S_x^2$  的矩阵形式:

$$\langle S_x^2 \rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \left( \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{4} \cdot 1 = \frac{\hbar^2}{4}$$

故有弥散  $\frac{\hbar^2}{4}$ .

接下来有如下不确定性不等式:

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle \langle (\Delta B)^2 \rangle \geq \frac{1}{4} | \langle [A, B] \rangle |^2. \quad (1.68)$$

该不等式被称为**不确定性关系 (uncertainty relation)**, 它表明了两个对易算符的弥散的乘积与它们的对易关系之间的关系. 以下为证明过程和所需要的引理

**Lemma 1.1.** *The Schwarz inequality*

$$\langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \beta \rangle \geq | \langle \alpha | \beta \rangle |^2, \quad (1.69)$$

which is analogous to

$$|\mathbf{a}|^2 |\mathbf{b}|^2 \geq |\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}|^2 \quad (1.70)$$

in real Euclidian space.

**Lemma 1.2.** *The expectation value of a Hermitian operator is purely real, The expectation value of an anti-Hermitian operator, defined by  $C = -C^\dagger$ , is purely imaginary.*

证明. Armed with these lemmas, we are in a position to prove the uncertainty relation (1.146).

Using Lemma 1 with

$$\begin{aligned} |\alpha\rangle &= \Delta A| \rangle, \\ |\beta\rangle &= \Delta B| \rangle, \end{aligned} \quad (1.71)$$

where the blank ket  $| \rangle$  emphasizes the fact that our consideration may be applied to any ket, we obtain

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle \langle (\Delta B)^2 \rangle \geq | \langle \Delta A \Delta B \rangle |^2, \quad (1.72)$$

where the Hermiticity of  $\Delta A$  and  $\Delta B$  has been used. To evaluate the right-hand side of (1.152), we note

$$\Delta A \Delta B = \frac{1}{2}[\Delta A, \Delta B] + \frac{1}{2}\{\Delta A, \Delta B\}, \quad (1.73)$$

where the commutator  $[\Delta A, \Delta B]$ , which is equal to  $[A, B]$ , is clearly anti-Hermitian

$$([A, B])^\dagger = (AB - BA)^\dagger = BA - AB = -[A, B]. \quad (1.74)$$

In contrast, the anticommutator  $\{\Delta A, \Delta B\}$  is obviously Hermitian, so

$$\langle \Delta A \Delta B \rangle = \frac{1}{2} \underbrace{\langle [A, B] \rangle}_{\text{purely imaginary}} + \frac{1}{2} \underbrace{\langle \{\Delta A, \Delta B\} \rangle}_{\text{purely real}}, \quad (1.75)$$

where Lemmas 2 have been used. The right-hand side of (1.75) now becomes

$$|\langle \Delta A \Delta B \rangle|^2 = \frac{1}{4} |\langle [A, B] \rangle|^2 + \frac{1}{4} |\langle \{\Delta A, \Delta B\} \rangle|^2. \quad (1.76)$$

The proof of (1.68) is now complete because the omission of the second (the anti-commutator) term of (1.76) can only make the inequality relation stronger. □

## 1.5 基的变换方法

### 1.5.1 基变换方法

本小节内容主要是建立起同一右矢空间内不同本征右矢的变换关系, 该部分内容与高等代数中的基变换矩阵密切相关. 首先给出以下定理:

**Theorem 1.3** (酉变换定理). 给定两组正交完备的基右矢, 则存在一酉算符使得

$$|b^{(1)}\rangle = U |a^{(1)}\rangle, |b^{(2)}\rangle = U |a^{(2)}\rangle, \dots, |b^{(N)}\rangle = U |a^{(N)}\rangle. \quad (1.77)$$

其中酉算符的定义如下:

$$U^\dagger U = U U^\dagger = I \quad (1.78)$$

可令

$$U = \sum_k |b^{(k)}\rangle \langle a^{(k)}| \quad (1.79)$$

验证有上述结果.

对于任意给定右矢  $|\alpha\rangle = \sum_{a'} |a'\rangle \langle a' | \alpha \rangle$ , 若想得到新基下的线性表达式  $|\alpha\rangle = \sum_{b'} |b'\rangle \langle b' | \alpha \rangle$ , 可以通过直接对其作用新的基左矢来实现, 即

$$\langle b^{(k)} | \alpha \rangle = \sum_l \langle b^{(k)} | a^{(l)} \rangle \langle a^{(l)} | \alpha \rangle = \sum_l \langle a^{(k)} | U^\dagger | a^{(l)} \rangle \langle a^{(l)} | \alpha \rangle. \quad (1.80)$$

上述操作其实就是将酉算子的复转置作用在旧基矢下, 与高等代数中的基变换类似.

接下来考虑旧基矢下算符和新基矢下算符矩阵元素的关系, 新算符矩阵元素可以通过以下公式得到:

$$\begin{aligned}\langle b^{(k)} | X | b^{(l)} \rangle &= \sum_m \sum_n \langle b^{(k)} | a^{(m)} \rangle \langle a^{(m)} | X | a^{(n)} \rangle \langle a^{(n)} | b^{(l)} \rangle \\ &= \sum_m \sum_n \langle a^{(k)} | U^\dagger | a^{(m)} \rangle \langle a^{(m)} | X | a^{(n)} \rangle \langle a^{(n)} | U | a^{(l)} \rangle.\end{aligned}\quad (1.81)$$

该方法与高等代数中的映射矩阵变换类似, 即  $X' = U^\dagger X U$

### 1.5.2 对角化方法

接下来我们考虑在已知右矢空间基的情况下, 如何找到算符  $B$  的本征值和本征右矢, 即找到

$$B|b'\rangle = b'|b'\rangle, \quad (1.82)$$

其中  $b'$  为本征值,  $|b'\rangle$  为其本征右矢, First, we rewrite this as

$$\sum_{a'} \langle a'' | B | a' \rangle \langle a' | b' \rangle = b' \langle a'' | b' \rangle. \quad (1.83)$$

When  $|b'\rangle$  in (1.173) stands for the  $l$  th eigenket of operator  $B$ , we can write (1.174) in matrix notation as follows:

$$\begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} & \cdots \\ B_{21} & B_{22} & B_{23} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1^{(l)} \\ C_2^{(l)} \\ \vdots \end{pmatrix} = b^{(l)} \begin{pmatrix} C_1^{(l)} \\ C_2^{(l)} \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad (1.84)$$

with

$$B_{ij} = \langle a^{(i)} | B | a^{(j)} \rangle, \quad (1.85)$$

and

$$C_k^{(l)} = \langle a^{(k)} | b^{(l)} \rangle, \quad (1.86)$$

where  $i, j, k$  run up to  $N$ , the dimensionality of the ket space. As we know from linear algebra, nontrivial solutions for  $C_k^{(l)}$  are possible only if the characteristic equation

$$B_{ij} = \langle a^{(i)} | B | a^{(j)} \rangle, \quad (1.87)$$

and

$$C_k^{(l)} = \langle a^{(k)} | b^{(l)} \rangle, \quad (1.88)$$

where  $i, j, k$  run up to  $N$ , the dimensionality of the ket space. As we know from linear algebra, nontrivial solutions for  $C_k^{(l)}$  are possible only if the characteristic equation

$$C_k^{(l)} = \langle a^{(k)} | b^{(l)} \rangle, \quad (1.89)$$

where  $i, j, k$  run up to  $N$ , the dimensionality of the ket space. As we know from linear algebra, nontrivial solutions for  $C_k^{(l)}$  are possible only if the characteristic equation

$$\det(B - \lambda 1) = 0 \quad (1.90)$$

is satisfied. This is an  $N$  th order algebraic equation for  $\lambda$ , and the  $N$  roots obtained are to be identified with the various  $b^{(l)}$  we are trying to determine. Knowing  $b^{(l)}$  we can solve for the corresponding  $C_k^{(l)}$  up to an overall constant to be determined from the normalization condition. The  $C_k^{(l)}$  are just the elements of the unitary matrix involved in the change of basis  $\{|a'\rangle\} \rightarrow \{|b'\rangle\}$ . For this procedure the Hermiticity of  $B$  is important. Namely, the representation matrix of  $B$  is a symmetric matrix.

### 1.5.3 酉等价可观测量

首先给出定理:

**Theorem 1.4.** *Theorem 4 Consider again two sets of orthonormal basis  $\{|a'\rangle\}$  and  $\{|b'\rangle\}$  connected by the  $U$  operator (1.79). Knowing  $U$ , we may construct a unitary transform of  $A$ ,  $UAU^{-1}$ ; then  $A$  and  $UAU^{-1}$  are said to be unitary equivalent observables. The eigenvalue equation for  $A$ ,*

$$A |a^{(l)}\rangle = a^{(l)} |a^{(l)}\rangle. \quad (1.91)$$

clearly implies that

$$UAU^{-1}U |a^{(l)}\rangle = a^{(l)}U |a^{(l)}\rangle \quad (1.92)$$

But this can be rewritten as

$$(UAU^{-1}) |b^{(l)}\rangle = a^{(l)} |b^{(l)}\rangle. \quad (1.93)$$

该定理的结果看似简单却意义深远, 他告诉我们  $|b'\rangle$  是  $UAU^{-1}$  的本征右矢, 并且其本征值与  $A$  的本征值完全相同, 即酉等价的可观测量具有相同的谱 (谱指一个算符所有本征值的集合), 根据定义, 本征矢  $|b^{(l)}\rangle$  满足关系式

$$B |b^{(l)}\rangle = b^{(l)} |b^{(l)}\rangle. \quad (1.94)$$

事实上, 比较(1.93)和(1.94)可推断出  $UAU^{-1}$  其实就等于  $B$  本身, 以  $S_x$  和  $S_z$  为例. 它们通过一个酉算符相联系, 我们将在第三章讨论, 该算符实际上是绕  $y$  轴旋转  $\pi/2$  角的旋转算符. 在这种情况下,  $S_x$  本身就是  $S_z$  的酉变换. 因为我们知道  $S_x$  和  $S_z$  展现出相同的本征值集合, 即  $+\hbar/2$  和  $-\hbar/2$ , 所以我们看到我们的定理在这个特定例子中是成立的.

## 1.6 位矢、动量和平移

### 1.6.1 连续谱

在上述讨论中, 我们都仅限于离散的本征值, 但实际上, 在量子力学中, 存在具有连续本征值的可观测量, 很明显, 这类空间的维度是无限维的, 较难处理. 但幸运的是, 我们在离散本征值的有限维向量空间中推导出的许多结论, 都可以直接推广到连续谱情形, 具体连续态函数见 section(1.7), 以下是通过对比离散谱而得出的连续谱算子及其本征值的关系:

In pursuing this analogy we replace the Kronecker symbol by Dirac's  $\delta$ -function, a discrete sum over the eigenvalues  $\{a'\}$  by an integral over the continuous variable  $\xi'$ , so

$$\begin{aligned}
 \langle a' | a'' \rangle &= \delta_{a'a''} \rightarrow \langle \xi' | \xi'' \rangle = \delta(\xi' - \xi'') \\
 \sum_{a'} |a'\rangle \langle a'| &= 1 \rightarrow \int d\xi' |\xi'\rangle \langle \xi'| = 1, \\
 |\alpha\rangle &= \sum_{a'} |a'\rangle \langle a' | \alpha \rangle \rightarrow |\alpha\rangle = \int d\xi' |\xi'\rangle \langle \xi' | \alpha \rangle, \\
 \sum_{a'} |\langle a' | \alpha \rangle|^2 &= 1 \rightarrow \int d\xi' |\langle \xi' | \alpha \rangle|^2 = 1, \\
 \langle \beta | \alpha \rangle &= \sum_{a'} \langle \beta | a' \rangle \langle a' | \alpha \rangle \rightarrow \langle \beta | \alpha \rangle = \int d\xi' \langle \beta | \xi' \rangle \langle \xi' | \alpha \rangle, \\
 \langle a'' | A | a' \rangle &= a' \delta_{a'a''} \rightarrow \langle \xi'' | \xi | \xi' \rangle = \xi' \delta(\xi'' - \xi').
 \end{aligned} \tag{1.95}$$

Notice in particular how the completeness relation is used to obtain  $|\alpha\rangle$  and  $\langle \beta | \alpha \rangle$ .

### 1.6.2 位矢本征矢量和位矢观测量

在 1.4 节中我们强调过: 量子力学中的测量本质上是滤波过程. 为将此概念推广至连续谱可观测量的测量, 最佳方式是通过具体案例说明. 为此我们考察一维位置 (坐标) 算符. 位置算符  $x$  的本征右矢  $|x'\rangle$  满足:

$$x |x'\rangle = x' |x'\rangle \tag{1.96}$$

现考虑位置可观测量的高度理想化选择性测量: 假设存在一个仅在  $x'$  处精确响应 (其他位置无响应) 的微观探测器. 当探测器响应时, 可断言被测态瞬间坍缩至  $|x'\rangle$ . 换言之, 此时  $|\alpha\rangle$  会突变至  $|x'\rangle$ . 而实际探测器仅能定位粒子于  $x'$  附近的窄区间内. 当粒子位于  $(x' - \Delta/2, x' + \Delta/2)$  范围内时, 探测器响应. 此时态矢发生如下突变:

$$|\alpha\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx'' |x''\rangle \langle x'' | \alpha \rangle \xrightarrow{\text{测量}} \int_{x'-\Delta/2}^{x'+\Delta/2} dx'' |x''\rangle \langle x'' | \alpha \rangle \tag{1.97}$$

若  $\langle x'' | \alpha \rangle$  在窄区间内变化不显著, 则探测器响应概率为:

$$|\langle x' | \alpha \rangle|^2 dx' \quad (\text{其中 } dx' \equiv \Delta) \tag{1.98}$$

此概率表达式与离散谱情形下  $|\alpha\rangle$  坍缩至  $|a'\rangle$  的概率  $|\langle a' | \alpha \rangle|^2$  完全对应. 粒子在全空间出现的总概率由下式给出:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx' |\langle x' | \alpha \rangle|^2 \quad (1.99)$$

当  $|\alpha\rangle$  归一化时, 该概率为 1:

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = 1 \quad \Rightarrow \quad \int_{-\infty}^{\infty} dx' \langle \alpha | x' \rangle \langle x' | \alpha \rangle = 1 \quad (1.100)$$

此处, 我们选择将位置本征右矢的概念可扩展至三维空间. 非相对论量子力学假定位置本征右矢  $|\mathbf{x}'\rangle$  具有完备性. 因此, 忽略内部自由度 (如自旋) 的粒子态矢可用  $\{|\mathbf{x}'\rangle\}$  展开为:

$$|\alpha\rangle = \int d^3x' |\mathbf{x}'\rangle \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle \quad (1.101)$$

其中  $\mathbf{x}'$  代表  $x', y', z'$ ; 换言之,  $|\mathbf{x}'\rangle$  是可观测量  $x, y, z$  在 1.4 节意义下的共同本征右矢:

$$\begin{aligned} |\mathbf{x}'\rangle &\equiv |x', y', z'\rangle \\ x|\mathbf{x}'\rangle &= x'|\mathbf{x}'\rangle, \quad y|\mathbf{x}'\rangle = y'|\mathbf{x}'\rangle, \quad z|\mathbf{x}'\rangle = z'|\mathbf{x}'\rangle \end{aligned} \quad (1.102)$$

为能构建此类共同本征右矢, 我们隐含着假定位置矢量的三个分量可被同时测量至任意精度, 因此必须满足

$$[x, y] = [y, z] = [z, x] = 0 \quad (1.103)$$

### 1.6.3 平移算符的表示

**Definition 1.11** (无穷小平移算符). 接下来我们介绍平易算符, 对于处于  $\mathbf{x}'$  的位矢态, 经过平移后变为位于  $\mathbf{x}' + d\mathbf{x}'$ , 同时其他例如自旋方向等其他自由度不变的态, 该作用算符被称为**无穷小平移算符** (*infinitesimal translation*), 可以被表示为:

$$\mathcal{J}(d\mathbf{x}') |\mathbf{x}'\rangle = |\mathbf{x}' + d\mathbf{x}'\rangle, \quad (1.104)$$

接下来考察该算符作用在任意态  $|\alpha\rangle$  上的结果:

$$|\alpha\rangle \rightarrow \mathcal{J}(d\mathbf{x}') |\alpha\rangle = \mathcal{J}(d\mathbf{x}') \int d^3x' |\mathbf{x}'\rangle \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle = \int d^3x' |\mathbf{x}' + d\mathbf{x}'\rangle \langle \mathbf{x}' | \alpha \rangle. \quad (1.105)$$

接下来介绍无穷小算符的几个性质,

1. 首先是由概率恒定来保证的算符为酉算符, 若右矢  $|\alpha\rangle$  已归一化, 则要求平移后的右矢亦然保持归一化, 即

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \alpha | \mathcal{J}^\dagger(d\mathbf{x}') \mathcal{J}(d\mathbf{x}') | \alpha \rangle. \quad (1.106)$$

where

$$\mathcal{J}^\dagger(d\mathbf{x}') \mathcal{J}(d\mathbf{x}') = 1 \quad (1.107)$$

2. 第二个性质为叠加性, 考虑两次同一方向的无穷小平移运动可合成两次平移叠加的结果, 即

$$\mathcal{J}(d\mathbf{x}'') \mathcal{J}(d\mathbf{x}') = \mathcal{J}(d\mathbf{x}' + d\mathbf{x}''). \quad (1.108)$$

3. 第三个性质为反方向的平移算符为正方向平移算符的逆, 即

$$\mathcal{J}(-d\mathbf{x}') = \mathcal{J}^{-1}(d\mathbf{x}'). \quad (1.109)$$

4. 第四个性质为我们要求当  $d\mathbf{x}'$  趋于零时, 平移算符趋于单位算符, 即

$$\lim_{d\mathbf{x}' \rightarrow 0} \mathcal{J}(d\mathbf{x}') = 1. \quad (1.110)$$

综上, 我们令平移算符为

$$\mathcal{J}(d\mathbf{x}') = 1 - i\mathbf{K} \cdot d\mathbf{x}' \quad (1.111)$$

其中  $\mathbf{K}, K_x, K_y, K_z$  都为厄米算符, 可以验证算符满足上述性质.

$$\begin{aligned} \mathcal{J}^\dagger(d\mathbf{x}') \mathcal{J}(d\mathbf{x}') &= (1 + i\mathbf{K}^\dagger \cdot d\mathbf{x}') (1 - i\mathbf{K} \cdot d\mathbf{x}') \\ &= 1 - i(\mathbf{K} - \mathbf{K}^\dagger) \cdot d\mathbf{x}' + 0 \left[ (d\mathbf{x}')^2 \right] \\ &\simeq 1 \end{aligned} \quad (1.112)$$

where terms of second order in  $d\mathbf{x}'$  have been ignored for an infinitesimal translation. The second property can also be proved as follows:

$$\begin{aligned} \mathcal{J}(d\mathbf{x}'') \mathcal{J}(d\mathbf{x}') &= (1 - i\mathbf{K} \cdot d\mathbf{x}'') (1 - i\mathbf{K} \cdot d\mathbf{x}') \\ &\simeq 1 - i\mathbf{K} \cdot (d\mathbf{x}' + d\mathbf{x}'') \\ &= \mathcal{J}(d\mathbf{x}' + d\mathbf{x}'') \end{aligned} \quad (1.113)$$

The third and fourth properties are obviously satisfied .

Accepting (1.202) to be the correct form for  $\mathcal{J}(d\mathbf{x}')$ , we are in a position to derive an extremely fundamental relation between the  $\mathbf{K}$  operator and the  $\mathbf{x}$  operator. First, note that

$$\mathbf{x} \mathcal{J}(d\mathbf{x}') |\mathbf{x}'\rangle = \mathbf{x} |\mathbf{x}' + d\mathbf{x}'\rangle = (\mathbf{x}' + d\mathbf{x}') |\mathbf{x}' + d\mathbf{x}'\rangle \quad (1.114)$$

and

$$\mathcal{J}(d\mathbf{x}') \mathbf{x} |\mathbf{x}'\rangle = \mathbf{x}' \mathcal{J}(d\mathbf{x}') |\mathbf{x}'\rangle = \mathbf{x}' |\mathbf{x}' + d\mathbf{x}'\rangle; \quad (1.115)$$

hence,

$$[\mathbf{x}, \mathcal{J}(d\mathbf{x}')] |\mathbf{x}'\rangle = d\mathbf{x}' |\mathbf{x}' + d\mathbf{x}'\rangle \simeq d\mathbf{x}' |\mathbf{x}'\rangle, \quad (1.116)$$



where the error made in writing the last part of (1.116) is of second order in  $d\mathbf{x}'$ . Therefore, we have

$$[\mathbf{x}, \mathcal{J}(d\mathbf{x}')] = d\mathbf{x}'I. \quad (1.117)$$

其中  $d\mathbf{x}'$  为数乘,  $I$  为单位算符. 展开后取  $d\mathbf{x}'$  沿  $\hat{\mathbf{x}}_j$  方向并与  $\hat{\mathbf{x}}_i$  作标量积, 有

$$[x_i, K_j] = i\delta_{ij} \quad (1.118)$$

#### 1.6.4 动量算符为平移算符的生成元

式(1.118)是位矢算符和  $K$  算符之间最基本的对易关系, 接下来考虑其物理阐述. 我们可以借用经典力学的观点, 在经典力学中, 无穷小平移变换可以被认为是相空间的正则变换. 即

$$\mathbf{x}_{\text{new}} \equiv \mathbf{X} = \mathbf{x} + d\mathbf{x}, \quad \mathbf{p}_{\text{new}} \equiv \mathbf{P} = \mathbf{p}, \quad (1.119)$$

这可以由生成函数

$$F_2(\mathbf{x}, \mathbf{P}) = \mathbf{x} \cdot \mathbf{P} + \mathbf{P} \cdot d\mathbf{x} \quad (1.120)$$

通过

$$\mathbf{p}_{\text{new}} = \mathbf{p} = \frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{x}} = \mathbf{P}, \quad \mathbf{x}_{\text{new}} = \mathbf{X} = \frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{P}} = \mathbf{x} + d\mathbf{x} \quad (1.121)$$

生成, 该式在经典力学中是指恒等变换下 (哈密顿量不变  $K(t, \mathbf{Q}, \mathbf{P}) = H(t, \mathbf{q}, \mathbf{p})$ ) 坐标平移而动量整体不平移的变换. 对比式(1.120)和式(1.111), 尤其当我们注意到(1.120)式中  $\mathbf{x} \cdot \mathbf{P}$  正是恒等变换 ( $\mathbf{X} = \mathbf{x}, \mathbf{P} = \mathbf{p}$ ) 的生成函数时, 此处补充考虑对于第二型生成函数:

$$F_2(\mathbf{x}, \mathbf{P}) = \mathbf{x} \cdot \mathbf{P} \quad (1.122)$$

有

$$\mathbf{p}_{\text{new}} = \mathbf{p} = \frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{x}} = \mathbf{P}, \quad \mathbf{x}_{\text{new}} = \mathbf{X} = \frac{\partial F_2}{\partial \mathbf{P}} = \mathbf{x} \quad (1.123)$$

即新、旧相空间坐标完全相等, 又因为生成函数不显含时间, 因此  $K(t, \mathbf{Q}, \mathbf{P}) = H(t, \mathbf{q}, \mathbf{p})$ , 故该生成函数为恒等变换, 即  $\mathbf{x} \cdot \mathbf{P}$  为恒等变换的生成函数, 对应式(1.111) 中等式右侧的 1. 因此我们推测: 算符  $\mathbf{K}$  在某种意义上与量子力学中的动量算符相关, 分析式(1.120)知,  $F_2$  的量纲为  $[ML^2T^{-1}]$ , 即与作用量量纲相同 (也与角动量量纲相同), 故对式(1.111)中  $\mathbf{K}$  的量纲进行分析可知,  $\mathbf{K} \cdot \text{constant} = \mathbf{p}$ , 故有

$$\mathbf{K} = \frac{\mathbf{p}}{\text{universal constant with the dimension of action}}. \quad (1.124)$$

(1.124)式中的普适常数最终与 1924 年德布罗意关系式中的  $\hbar$  相同:

$$\frac{2\pi}{\lambda} = \frac{p}{\hbar}, \quad (1.125)$$

其中  $\lambda$  为"物质波"波长(可以理解为  $2\pi$  长度内包含完整的周期数). 换言之,  $K$  算符即量子力学中对应于波数(通常记为  $k$ , 即波长倒数乘以  $2\pi$ )的算符. 由此可得无穷小平移算符  $\mathcal{J}(\mathbf{dx}')$  的表达式:

$$\mathcal{J}(\mathbf{dx}') = 1 - i\mathbf{p} \cdot \mathbf{dx}'/\hbar \quad (1.126)$$

其中  $\mathbf{p}$  为动量算符. 此时对易关系(1.118)转化为:

$$[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}. \quad (1.127)$$

The commutation relations (1.215) imply, for example, that  $x$  and  $p_x$  (but not  $x$  and  $p_y$ ) are incompatible observables. **It is therefore impossible to find simultaneous eigenkets of  $x$  and  $p_x$ .** The general formalism of Section 1.4 can be applied here to obtain the positionmomentum **uncertainty relation of W. Heisenberg**:

$$\boxed{\langle(\Delta x)^2\rangle\langle(\Delta p_x)^2\rangle \geq \hbar^2/4} \quad (1.128)$$

Some applications of (1.128) will appear in Section 1.7.

无穷小平移算符的累和可以构成有限平移算符, 考虑在  $x$ - 方向平移  $\Delta x'$  长度的平移算符

$$\mathcal{J}(\Delta x'\hat{\mathbf{x}})|\mathbf{x}'\rangle = |\mathbf{x}' + \Delta x'\hat{\mathbf{x}}\rangle. \quad (1.129)$$

将其分为  $N$  个无穷小平移算符值之和, 并令  $N \rightarrow \infty$ , 有

$$\begin{aligned} \mathcal{J}(\Delta x'\hat{\mathbf{x}}) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{ip_x \Delta x'}{N\hbar}\right)^N \\ &= \exp\left(-\frac{ip_x \Delta x'}{\hbar}\right) \end{aligned} \quad (1.130)$$

平移算符的一基本性质为可以在不同方向叠加, 即满足

$$\begin{aligned} \mathcal{J}(\Delta y'\hat{\mathbf{y}})\mathcal{J}(\Delta x'\hat{\mathbf{x}}) &= \mathcal{J}(\Delta x'\hat{\mathbf{x}} + \Delta y'\hat{\mathbf{y}}), \\ \mathcal{J}(\Delta x'\hat{\mathbf{x}})\mathcal{J}(\Delta y'\hat{\mathbf{y}}) &= \mathcal{J}(\Delta x'\hat{\mathbf{x}} + \Delta y'\hat{\mathbf{y}}). \end{aligned} \quad (1.131)$$

且不同方向平移算符对易, 即

$$[\mathcal{J}(\Delta y'\hat{\mathbf{y}}), \mathcal{J}(\Delta x'\hat{\mathbf{x}})] = 0 \quad (1.132)$$

故对其展开有

$$\begin{aligned} [\mathcal{J}(\Delta y'\hat{\mathbf{y}}), \mathcal{J}(\Delta x'\hat{\mathbf{x}})] &= \left[ \left(1 - \frac{ip_y \Delta y'}{\hbar} - \frac{p_y^2 (\Delta y')^2}{2\hbar^2} + \dots\right) \right. \\ &\quad \left. \left(1 - \frac{ip_x \Delta x'}{\hbar} - \frac{p_x^2 (\Delta x')^2}{2\hbar^2} + \dots\right) \right] \\ &\simeq -\frac{(\Delta x')(\Delta y') [p_y, p_x]}{\hbar^2} = 0. \end{aligned} \quad (1.133)$$

故动量算符在不同方向上的分量对易, 即

$$[p_i, p_j] = 0 \quad (1.134)$$

该对易关系直接源于不同方向的平移操作可交换这一事实. 当变换的生成元彼此对易时, 对应的群称为阿贝尔群. 三维空间中的平移群正是阿贝尔群. 方程(1.134)表明  $p_x, p_y, p_z$  是彼此相容的可观测量. 因此我们可以构造其共同本征右矢:

$$\begin{aligned} |\mathbf{p}'\rangle &\equiv |p'_x, p'_y, p'_z\rangle \\ p_x |\mathbf{p}'\rangle &= p'_x |\mathbf{p}'\rangle, \quad p_y |\mathbf{p}'\rangle = p'_y |\mathbf{p}'\rangle, \quad p_z |\mathbf{p}'\rangle = p'_z |\mathbf{p}'\rangle \end{aligned} \quad (1.135)$$

研究平移算符  $\mathcal{J}(d\mathbf{x}')$  对此类动量本征右矢的作用极具启发性:

$$\mathcal{J}(d\mathbf{x}') |\mathbf{p}'\rangle = \left(1 - \frac{i\mathbf{p}' \cdot d\mathbf{x}'}{\hbar}\right) |\mathbf{p}'\rangle = \left(1 - \frac{i\mathbf{p}' \cdot d\mathbf{x}'}{\hbar}\right) |\mathbf{p}'\rangle \quad (1.136)$$

可见动量本征右矢虽经历微小相位变化, 其物理态保持不变. 因此与位置本征右矢  $|\mathbf{x}'\rangle$  不同, 动量本征右矢  $|\mathbf{p}'\rangle$  是  $\mathcal{J}(d\mathbf{x}')$  的本征态——这符合预期, 因为:

$$[\mathbf{p}, \mathcal{J}(d\mathbf{x}')] = 0 \quad (1.137)$$

但需注意:  $\mathcal{J}(d\mathbf{x}')$  的本征值为复数. 由于该算符虽为么正算符却非厄米算符, 实数本征值在此不适用.

### 1.6.5 正则对易关系

**Definition 1.12** (正则对易关系). *We summarize the commutator relations we inferred by studying the properties of translation:*

$$[x_i, x_j] = 0, \quad [p_i, p_j] = 0, \quad [x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij} \quad (1.138)$$

*These relations form the cornerstone of quantum mechanics; More often they are known as **the canonical commutation relations**, or the fundamental commutation relations.*

类似的, 在经典力学中也存在对易关系, 即柏松括号, 只需将柏松括号替换为对易子关系, 便能从经典力学方程导出各类量子力学关系, 具体对应如下:

$$[\quad, \quad]_{\text{classical}} \rightarrow \frac{[\quad, \quad]}{i\hbar}, \quad (1.139)$$

其中, 经典力学中柏松括号的定义为:

$$[A(q, p), B(q, p)]_{\text{classical}} \equiv \sum_s \left( \frac{\partial A}{\partial q_s} \frac{\partial B}{\partial p_s} - \frac{\partial A}{\partial p_s} \frac{\partial B}{\partial q_s} \right). \quad (1.140)$$

在经典力学中, 位矢和动量的柏松括号为:

$$[x_i, p_j]_{\text{classical}} = \delta_{ij}, \quad (1.141)$$

该式与(1.127)式相对应, 我们可以将经典力学的正则对易关系推广到量子力学中.

Dirac's rule (1.229) is plausible because the classical Poisson brackets and quantummechanical commutators satisfy similar algebraic properties. In particular, the following relations can be proved regardless of whether  $[, ]$  is understood as a classical Poisson bracket or as a quantum-mechanical commutator:

$$\begin{aligned} [A, A] &= 0 \\ [A, B] &= -[B, A] \\ [A, c] &= 0 \quad (c \text{ is just a number}) \\ [A + B, C] &= [A, C] + [B, C] \\ [A, BC] &= [A, B]C + B[A, C] \\ [A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]] &= 0, \end{aligned} \quad (1.142)$$

where the last relation is known as **the Jacobi identity**. However, there are important differences.

1. First, the dimension(量纲) of the classical Poisson bracket differs from that of the quantum-mechanical commutator because of the differentiations with respect to  $q$  and  $p$  appearing in (1.140).
2. Second, the Poisson bracket of real functions of  $q$  and  $p$  is purely real, while the commutator of two Hermitian operators is anti-Hermitian (see Lemma 2 of Section 1.4). To take care of these differences the factor  $i\hbar$  is inserted in (1.139).

上述第二条观点想表述的意思是, 量子力学的对易子具有反厄米性 (anti-Hermitian), 即对量子力学中可观测量对易关系取共轭有

$$[A, B]^\dagger = -[A, B] \quad (1.143)$$

而经典力学中柏松括号的代数结构为相空间上的实函数, 去共轭后仍为实函数, 即

$$[A, B]_{\text{classical}}^\dagger = [A, B]_{\text{classical}} \quad (1.144)$$

另外考虑到第一条所表达量纲观点, 柏松括号对作用量量纲物理量进行了偏导运算, 故应量子对易关系乘以  $i\hbar$ , 使得括号代数关系相同、量纲相同, 得(1.139)式.

## 1.7 位矢空间和动量空间的波函数

### 1.7.1 位矢空间中的波函数

In this section we present a systematic study of the properties of wave functions in both position and momentum space. For simplicity let us return to the one-dimensional case. The base kets used

are the position kets satisfying

$$x |x'\rangle = x' |x'\rangle \quad (1.145)$$

normalized in such a way that the orthogonality condition reads

$$\langle x'' | x' \rangle = \delta(x'' - x') \quad (1.146)$$

We have already remarked that the ket representing a physical state can be expanded in terms of  $|x'\rangle$ ,

$$|\alpha\rangle = \int dx' |x'\rangle \langle x' | \alpha \rangle \quad (1.147)$$

and that the expansion coefficient  $\langle x' | \alpha \rangle$  is interpreted in such a way that

$$|\langle x' | \alpha \rangle|^2 dx' \quad (1.148)$$

is the probability for the particle to be found in a narrow interval  $dx'$  around  $x'$ . In our formalism the inner product  $\langle x' | \alpha \rangle$  is what is usually referred to as the wave function  $\psi_\alpha(x')$  for state  $|\alpha\rangle$ :

$$\langle x' | \alpha \rangle = \psi_\alpha(x'). \quad (1.149)$$

在初等波动力学中, 展开系数  $c_{a'}$  (即  $\langle a' | \alpha \rangle$ ) 与波函数  $\psi_\alpha(x')$  (即  $\langle x' | \alpha \rangle$ ) 的概率解释通常被表述为两个独立的公设. 我们采用的狄拉克形式体系的核心优势在于: 它统一了这两类概率解释——如(1.147)式所示,  $\psi_\alpha(x')$  作为展开系数的作用与  $c_{a'}$  完全类似. 遵循狄拉克的思想脉络, 我们能深刻领悟量子力学的统一性. 考虑内积  $\langle \beta | \alpha \rangle$ . 利用位置基矢  $\{|x'\rangle\}$  的完备性, 可得:

$$\begin{aligned} \langle \beta | \alpha \rangle &= \int dx' \langle \beta | x' \rangle \langle x' | \alpha \rangle \\ &= \int dx' \psi_\beta^*(x') \psi_\alpha(x') \end{aligned} \quad (1.150)$$

因此  $\langle \beta | \alpha \rangle$  表征了两个波函数的重叠程度. 需强调:

1. 我们并非将  $\langle \beta | \alpha \rangle$  定义为重叠积分;
2. 其与重叠积分的等价性源于位置基矢的完备性公设.

更普适地 (不依赖于具体表象),  $\langle \beta | \alpha \rangle$  的物理意义是: 态  $|\alpha\rangle$  在态  $|\beta\rangle$  上被观测到的概率幅.

接下来我们尝试用波函数语言诠释右矢  $|\alpha\rangle$  的线性表达式.

$$|\alpha\rangle = \sum_{a'} |a'\rangle \langle a' | \alpha \rangle \quad (1.151)$$

将上式两侧左乘位置本征左矢  $\langle x' |$ , 可得:

$$\langle x' | \alpha \rangle = \sum_{a'} \langle x' | a' \rangle \langle a' | \alpha \rangle \quad (1.152)$$

在波动力学的标准记号中, 上式即:

$$\psi_{\alpha}(x') = \sum_{a'} c_{a'} u_{a'}(x') \quad (1.153)$$

其中  $u_{a'}(x')$  是算符  $A$  (对应本征值  $a'$ ) 的本征函数 ( $A$  的本征态在空间中的波函数、概率幅):

$$u_{a'}(x') = \langle x' | a' \rangle \quad (1.154)$$

接下来讲述矩阵元  $\langle \beta | A | \alpha \rangle$  的波函数表示, 利用  $|\alpha\rangle$  和  $|\beta\rangle$  的波函数表达, 有:

$$\begin{aligned} \langle \beta | A | \alpha \rangle &= \int dx' \int dx'' \langle \beta | x' \rangle \langle x' | A | x'' \rangle \langle x'' | \alpha \rangle \\ &= \int dx' \int dx'' \psi_{\beta}^*(x') \langle x' | A | x'' \rangle \psi_{\alpha}(x'') \end{aligned} \quad (1.155)$$

因此计算  $\langle \beta | A | \alpha \rangle$  需已知矩阵元  $\langle x' | A | x'' \rangle$  (该量是  $x'$  和  $x''$  的二元函数). 若  $A$  是位置算符  $x$  的函数, 则出现极大简化. 以第 2 章将讨论的谐振子哈密顿量中的算符为例,  $A = x^2$ , 由

$$\langle x' | x^2 | x'' \rangle = (x'^2 \langle x' | x'' \rangle) = x'^2 \delta(x' - x'') \quad (1.156)$$

此时二重积分式可简化为单重积分:

$$\begin{aligned} \langle \beta | x^2 | \alpha \rangle &= \int dx' \langle \beta | x' \rangle x'^2 \langle x' | \alpha \rangle \\ &= \int dx' \psi_{\beta}^*(x') x'^2 \psi_{\alpha}(x') \end{aligned} \quad (1.157)$$

推广至一般情况:

$$\langle \beta | f(x) | \alpha \rangle = \int dx' \psi_{\beta}^*(x') f(x') \psi_{\alpha}(x') \quad (1.158)$$

### 1.7.2 用位矢空间中基表示动量算符

我们现在考察动量算符在  $x$ -表象 (即使用位置本征右矢作为基矢的表示) 中的形式. 出发点是 将动量定义为无穷小平移的生成元:

$$\left(1 - \frac{ip\Delta x'}{\hbar}\right) |\alpha\rangle = \int dx' |x'\rangle \left(\langle x' | \alpha \rangle - \Delta x' \frac{\partial}{\partial x'} \langle x' | \alpha \rangle\right) \quad (1.159)$$

对比等式两边可得

$$p|\alpha\rangle = \int dx' |x'\rangle \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \langle x' | \alpha \rangle\right) \quad (1.160)$$

对上式作用左矢  $\langle x' |$ , 并将右矢换为  $|x'\rangle$ , 则有

$$\langle x' | p | x'' \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \delta(x' - x'') \quad (1.161)$$

由(1.160)式可导出关键恒等式:

$$\langle \beta | p | \alpha \rangle = \int dx' \psi_{\beta}^*(x') \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \right) \psi_{\alpha}(x') \quad (1.162)$$

重复应用上式可得

$$\begin{aligned} \langle x' | p^n | \alpha \rangle &= (-i\hbar)^n \frac{\partial^n}{\partial x'^n} \langle x' | \alpha \rangle \\ \langle \beta | p^n | \alpha \rangle &= \int dx' \psi_{\beta}^*(x') (-i\hbar)^n \frac{\partial^n}{\partial x'^n} \psi_{\alpha}(x') \end{aligned} \quad (1.163)$$

### 1.7.3 动量空间中的波函数

与上节用位矢空间基和波函数表示动量算符类似, 本节介绍如何用位矢空间波函数表示动量空间波函数, 动量空间波函数可以理解测量到粒子动量在某一范围内的概率幅. 动量空间波函数的定义和性质、归一化条件等与位矢空间波函数类似. 我们定义动量空间波函数为

$$\phi_{\alpha}(p') = \langle p' | \alpha \rangle \quad (1.164)$$

其中  $|p'\rangle$  为动量本征右矢.

在离散谱情形中, 基矢变换由变换矩阵(1.77)表征. 类似地,  $x$  表象到  $p$  表象的变换信息蕴含于变换函数  $\langle x' | p' \rangle$  中 (此为  $x'$  和  $p'$  的函数). 为推导其显式, 回顾 (1.249) 式并取  $|\alpha\rangle$  为动量本征右矢  $|p'\rangle$ :

$$\langle x' | p | p' \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \langle x' | p' \rangle \quad (1.165)$$

结合动量本征方程得

$$p' \langle x' | p' \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x'} \langle x' | p' \rangle \quad (1.166)$$

此微分方程的解为

$$\langle x' | p' \rangle = N \exp\left(\frac{ip'x'}{\hbar}\right) \quad (1.167)$$

其中  $N$  为待定归一化常数. 虽然变换函数  $\langle x' | p' \rangle$  是双变量函数, 但可暂时固定  $p'$  将其视为  $x'$  的函数. 此时其物理意义是: 动量为  $p'$  的本征态在位置  $x'$  处被发现的概率幅. 考虑  $\langle x' | x'' \rangle$  有归一化结果得  $N$  如下

$$\langle x' | p' \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \exp\left(\frac{ip'x'}{\hbar}\right) \quad (1.168)$$

We can now demonstrate how the position-space wave function is related to the momentum-space wave function. All we have to do is rewrite

$$\langle x' | \alpha \rangle = \int dp' \langle x' | p' \rangle \langle p' | \alpha \rangle \quad (1.169)$$

and

$$\langle p' | \alpha \rangle = \int dx' \langle p' | x' \rangle \langle x' | \alpha \rangle \quad (1.170)$$

as

$$\psi_\alpha(x') = \left[ \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \right] \int dp' \exp\left(\frac{ip'x'}{\hbar}\right) \phi_\alpha(p') \quad (1.171)$$

and

$$\phi_\alpha(p') = \left[ \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \right] \int dx' \exp\left(\frac{-ip'x'}{\hbar}\right) \psi_\alpha(x') \quad (1.172)$$

The pair of equations is just what one expects from **Fourier's inversion theorem**. Apparently the mathematics we have developed somehow "knows" Fourier's work on integral transforms.

#### 1.7.4 高斯波包

**Definition 1.13** (高斯波包). *It is instructive to look at a physical example to illustrate our basic formalism. We consider what is known as a **Gaussian wave packet**, whose  $x$ -space wave function is given by*

$$\langle x' | \alpha \rangle = \left[ \frac{1}{\pi^{1/4} \sqrt{d}} \right] \exp \left[ ikx' - \frac{x'^2}{2d^2} \right]. \quad (1.173)$$

这是一个波数为  $k$  的平面波, 其振幅受中心位于原点的高斯分布调制. 当  $|x'| > d$  时观测到粒子的概率急剧衰减; 定量而言, 概率密度  $|\langle x' | \alpha \rangle|^2$  呈宽度为  $d$  的高斯分布.

可以计算出高斯波包对应力学期待值和弥散度结果, 由对称性易知位置期待值为零:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx' |\langle x' | \alpha \rangle|^2 x' = 0 \quad (1.174)$$

位置平方期待值为:

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \left( \frac{1}{\sqrt{\pi}d} \right) \int_{-\infty}^{\infty} dx' x'^2 \exp \left[ \frac{-x'^2}{d^2} \right] \\ &= \frac{d^2}{2} \end{aligned} \quad (1.175)$$

位置算符的弥散度为:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \frac{d^2}{2} \quad (1.176)$$

动量及其平方的期待值计算结果为:

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= \hbar k \\ \langle p^2 \rangle &= \frac{\hbar^2}{2d^2} + \hbar^2 k^2 \end{aligned} \quad (1.177)$$

动量弥散度则为:

$$\langle (\Delta p)^2 \rangle = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 = \frac{\hbar^2}{2d^2} \quad (1.178)$$



基于 (1.176) 和 1.178 式, 可验证海森堡不确定性关系 (1.128):

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \langle (\Delta p)^2 \rangle = \frac{d^2}{2} \cdot \frac{\hbar^2}{2d^2} = \frac{\hbar^2}{4} \quad (1.179)$$

该不确定度乘积与  $d$  无关且恒等于  $\hbar^2/4$ . 因此对高斯波包而言, 不确定性关系取等式而非一般情况下的不等式 (1.128). 此特性使高斯波包被称为**最小不确定度波包 (minimum uncertainty wave packet)**.

现在转向动量空间分析. 通过傅立叶变换式有:

$$\begin{aligned} \langle p' | \alpha \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \cdot \frac{1}{\pi^{1/4}\sqrt{d}} \int_{-\infty}^{\infty} dx' \exp\left(\frac{-ip'x'}{\hbar} + ikx' - \frac{x'^2}{2d^2}\right) \\ &= \sqrt{\frac{d}{\hbar\sqrt{\pi}}} \exp\left[\frac{-(p' - \hbar k)^2 d^2}{2\hbar^2}\right] \end{aligned} \quad (1.180)$$

分析二者波函数分布, 有以下结果:

1. 对称概率分布, 对位矢空间有位置宽度  $\sigma_x = d/\sqrt{2}$  (由  $\langle (\Delta x)^2 \rangle = d^2/2$  得标准差  $\sigma_x = \sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle} = d/\sqrt{2}$ ), 对动量空间有, 动量宽度  $\sigma_p = \hbar/(d\sqrt{2})$  (由  $\langle (\Delta p)^2 \rangle = \hbar^2/(2d^2)$  得  $\sigma_p = \hbar/(d\sqrt{2})$ ), 最后有, 乘积恒定量:  $\sigma_x \cdot \sigma_p = \frac{d}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\hbar}{d\sqrt{2}} = \frac{\hbar}{2}$ .
2. 接着有不确定度乘积的几何诠释, 两高斯分布的宽度成反比关系, 这正是不确定度乘积不变 (1.179) 的直观体现.

---

## 2 Approximation Methods and The Scattering Theory

Approximation Methods 部分主要内容可以概括为: 对于哈密顿算符

$$H = H_0 + V, \quad (2.1)$$

在不知完整的能量本征值  $E$  和能量本征态  $|n\rangle$  的条件下, 将外加势场  $V$  看作小量  $\lambda V$ , 根据已知能量算符  $H_0$  的本征值  $E_0$  和能量本征态  $|n_0\rangle$  来逼近  $H$  的  $E$  和  $|n\rangle$ . 哈密顿算符含时或不含时, 是否存在简并态都会有不同的逼近结果, 在后续小结里会展开讨论. 总结一下, 微扰论就是用逼近的方法求解薛定谔方程的解, 除了比较一般的微扰方法, 我还会介绍 WKB 逼近法.

Scattering Theory 部分主要内容可以概括为通过微扰逼近的方法求解 Lippmann-Schwinger 方程和微分散射截面, 本质上可以看作含时微扰论的一个特例, 故将散射理论和微扰论放在一起写.

在详述这两部分内容过程中, 我会穿插复习一般例子的薛定谔方程求解、角动量等内容, 这篇笔记主要目的是理顺 Approximation Methods 的使用方法, 即如何通过微扰论求解未知问题.

### 2.1 定态微扰方法论 (Time-Independent Perturbation Theory)

#### 2.1.1 Non-Degenerate Case(强调非简并情况薛定谔方程的近似解法)

已知 unperturbed Hamiltonian  $H_0$ , 以及本征值, 有

$$H_0|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(0)}\rangle \quad (2.2)$$

考虑  $E_n, |n\rangle$  等都连续依赖参数  $\lambda$ , 则有

$$(H_0 + \lambda V)|n\rangle = E_n(\lambda)|n\rangle \quad (2.3)$$

其中  $\lambda \in [0, 1]$ , 对  $\lambda \ll 1$ , 有展开:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (2.4)$$

对于能量本征态有:

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda|n^{(1)}\rangle + \lambda^2|n^{(2)}\rangle + \dots \quad (2.5)$$

其中  $|n^{(i)}\rangle, i > 1$  可被视为  $H_0$  不同本征态  $|k^{(0)}\rangle$  的线性组合.

接下来定义 Energy shift 为:

$$\Delta_n = E_n - E_n^{(0)}. \quad (2.6)$$

则薛定谔方程(2.3)可以写作:

$$(E_n^{(0)} - H_0\mathcal{I})|n\rangle = (\lambda V - \Delta_n\mathcal{I})|n\rangle. \quad (2.7)$$

其中  $\mathcal{I}$  为单位算符. 则  $|n\rangle$  可解为:

$$|n\rangle = \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0 \mathcal{I}} \phi_n (\lambda V - \Delta_n \mathcal{I}) |n\rangle + c_n(\lambda) |n^{(0)}\rangle \quad (2.8)$$

其中,

$$\phi_n = \mathcal{I} - |n^{(0)}\rangle \langle n^{(0)}| = \sum_{k \neq n} |k^{(0)}\rangle \langle k^{(0)}| \quad (2.9)$$

因为式中分母  $E_n^{(0)} - H_0 \mathcal{I}$  在本征态  $|n^{(0)}\rangle$  上无定义, 所以需要投影算符  $\phi_n$  来消去该分量.

系数  $c_n(\lambda)$  的引入是因为  $\lambda \rightarrow 0$  时要有  $|n\rangle \rightarrow |n^{(0)}\rangle$ , 故

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} c_n(\lambda) = 1 \quad (2.10)$$

此时, 不难发现, 对(2.8)左乘  $\langle n^{(0)}|$ , 有:

$$\langle n^{(0)}|n\rangle = c_n(\lambda) \quad (2.11)$$

我们不妨选择一种**特殊归一化方式**, 即规定:

$$\langle n^{(0)}|n\rangle = 1 \quad (2.12)$$

则  $c_n(\lambda) = 1$  恒成立, 该归一化方式的简便性在于, 它使得各级修正  $|n^{(i)}\rangle, i \geq 1$  与  $|n^{(0)}\rangle$  正交, 即:

$$\langle n^{(0)}|n^{(i)}\rangle = 0, \quad i \geq 1 \quad (2.13)$$

需要注意的是, 这里满足归一化条件的有:

$$\langle n^{(0)}|n\rangle = 1 \quad (2.14)$$

和

$$\langle n^{(0)}|n^{(0)}\rangle = 1 \quad (2.15)$$

两者并不等价, 举个简单的例子, 取实数域上的  $n$  维线性空间上的两个列向量:

$$|n\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad |n^{(0)}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

则虽然满足(2.14)和(2.15), 但  $|n\rangle$  和  $|n^{(0)}\rangle$  并不相等. 后面我们会见识到这种归一化方式的便利性, 对式(2.8)有:

$$|n\rangle = \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0 \mathcal{I}} (\lambda V - \Delta_n \mathcal{I}) |n\rangle + |n^{(0)}\rangle \quad (2.17)$$

则对(2.17)左乘  $\langle n^{(0)}|$  有:

$$\begin{aligned} 1 &= \langle n^{(0)}| \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0 \mathcal{I}} (\lambda V - \Delta_n \mathcal{I}) |n\rangle + \langle n^{(0)}|n^{(0)}\rangle \\ &= 0 + 1 \end{aligned} \quad (2.18)$$

恒成立. 结合(2.9)和(2.12)展开有:

$$(\lambda V - \Delta_n \mathcal{I}) |n\rangle = 0 \quad (2.19)$$

故有:

$$\Delta_n = \lambda \langle n^{(0)} | V | n \rangle. \quad (2.20)$$

代入(2.4),(2.5),(2.6)并对比有如下结果:

**Theorem 2.1** (非简并定态微扰论修正). 非简并定态微扰论中, 能量本征值的修正为:

$$\begin{aligned} \mathcal{O}(\lambda^1): \quad \Delta_n^{(1)} &= E_n^{(1)} = \langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle \\ \mathcal{O}(\lambda^2): \quad \Delta_n^{(2)} &= E_n^{(2)} = \langle n^{(0)} | V | n^{(1)} \rangle \\ &\vdots \\ \mathcal{O}(\lambda^N): \quad \Delta_n^{(N)} &= E_n^{(N)} = \langle n^{(0)} | V | n^{(N-1)} \rangle \\ &\vdots \end{aligned} \quad (2.21)$$

继续代入对比有:

$$\begin{aligned} &|n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots \\ &= |n^{(0)}\rangle + \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} (\lambda V - \lambda \Delta_n^{(1)} - \lambda^2 \Delta_n^{(2)} - \dots) \times (|n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \dots). \end{aligned} \quad (2.22)$$

对比得各阶修正项:

$$\begin{aligned} \mathcal{O}(\lambda): |n^{(1)}\rangle &= \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} V |n^{(0)}\rangle, \\ \Delta_n^{(1)} &= \langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle \\ \mathcal{O}(\lambda^2): |n^{(2)}\rangle &= \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} V \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} V |n^{(0)}\rangle - \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} \langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} V |n^{(0)}\rangle, \\ \Delta_n^{(2)} &= \langle n^{(0)} | V \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} V | n^{(0)} \rangle = \sum_k \frac{|V_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \\ \mathcal{O}(\lambda^3): |n^{(3)}\rangle &= \dots, \\ \Delta_n^{(3)} &= \langle n^{(0)} | V \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} (V - \Delta_n^{(1)}) \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} V | n^{(0)} \rangle \\ &\vdots \end{aligned} \quad (2.23)$$

因此, 对总 *Energy shift* 有:

$$\begin{aligned}\Delta_n &\equiv E_n - E_n^{(0)} \\ &= \lambda V_{nn} + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|V_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \dots,\end{aligned}\quad (2.24)$$

where, we note that

$$V_{nk} \equiv \langle n^{(0)} | V | k^{(0)} \rangle \neq \langle n | V | k \rangle, \quad (2.25)$$

is the matrix elements are taken with respect to unperturbed kets.

最后, 我们回到之前的归一化条件, 受扰动后的  $|n\rangle$  并没有按照通常的方式归一化. 我们可以通过如下方式重新归一化受扰动后的能量本征态:

$$|n\rangle_N = Z_n^{1/2} |n\rangle, \quad (2.26)$$

其中  $Z_n$  只是一个常数, 使得

$${}_N \langle n | n \rangle_N = 1. \quad (2.27)$$

在左边乘上  $\langle n^{(0)} |$ , 根据式(2.12), 我们得到

$$Z_n^{1/2} = \langle n^{(0)} | n \rangle_N. \quad (2.28)$$

现在考虑  $Z_n$  的物理意义, 由于  $|n\rangle_N$  满足通常的归一化条件,  $Z_n$  可以被视为: **受扰动后的能量本征态在对应的未扰动本征态中被找到的概率**,

$${}_N \langle n | n \rangle_N = Z_n \langle n | n \rangle = 1, \quad (2.29)$$

于是我们有:

$$\begin{aligned}Z_n^{-1} &= \langle n | n \rangle \\ &= 1 + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|V_{kn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} + O(\lambda^3),\end{aligned}\quad (2.30)$$

因此, 在  $\lambda^2$  阶精度下, 受扰动态处在对应未扰动态的概率为:

$$Z_n \simeq 1 - \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|V_{kn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2}. \quad (2.31)$$

在此精度下,  $Z_n$  满足:

$$Z_n = \frac{\partial E_n}{\partial E_n^{(0)}}. \quad (2.32)$$

### 2.1.2 非简并微扰例子-二阶斯塔克效应

作为非简并微扰论的另一个例子, 我们讨论**二阶斯塔克效应 (quadratic Stark effect)**. 考虑类氢原子受沿正  $z$  方向的均匀电场作用. 哈密顿量  $H$  为:

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_0(r), \quad V = -e|\mathbf{E}|z. \quad (2.33)$$

考虑  $n = 1$ , 并忽略电子自旋角动量, 且  $H_0$  的能量本征值都已知, 则 Energy shift 为:

$$\Delta_k = -e|\mathbf{E}|z_{kk} + e^2|\mathbf{E}|^2 \sum_{j \neq k} \frac{|z_{kj}|^2}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} + \dots \quad (2.34)$$

在没有简并的情况下,  $|k^{(0)}\rangle$  必然是一个宇称本征态, 因此有  $z_{kk} = 0$ , 从物理上讲, 这意味着不存在线性斯塔克效应: 也就是说, 能量偏移中不存在与  $|\mathbf{E}|$  一次成正比的项, 因为原子具有零的永久电偶极矩. 因此当忽略更高阶项时, 能量偏移在  $|\mathbf{E}|$  中是二次的.

对二阶项, 由 Wigner-Eckart 定理和  $T_{q=0}^{(1)}$  的宇称知

$$\langle n', l', m' | z | n, l, m \rangle = 0, \quad \text{unless} \quad \begin{cases} l' = l \pm 1, \\ m' = m, \end{cases} \quad (2.35)$$

### 2.1.3 复习 Wigner-Eckart 定理和 Parity-selection Rule(矩阵元 0 值判定)

**Theorem 2.2** (Wigner-Eckart 定理). *The matrix elements of tensor operators with respect to angular-momentum eigenstates satisfy*

$$\langle \alpha', j', m' | T_q^{(k)} | \alpha, j, m \rangle = \langle j, k; m, q | j, k; j', m' \rangle \frac{\langle \alpha' j' || T^{(k)} || \alpha j \rangle}{\sqrt{2j' + 1}}, \quad (2.36)$$

where the double-bar matrix element is independent of  $m$  and  $m'$ , and  $q$ .

此处解释一下为什么系数  $\frac{\langle \alpha' j' || T^{(k)} || \alpha j \rangle}{\sqrt{2j' + 1}}$  仅与  $\alpha, j, j', k$  有关, 首先各自考察 CG 系数递推式和张量算符矩阵元递推式:

$$\begin{aligned} & \sqrt{(j' \mp m')(j' \pm m' + 1)} \langle j, k; j', m' \pm 1 | j, k; m, q \rangle \\ &= \sqrt{(j \mp m + 1)(j \pm m)} \langle j, k; j', m' | j, k; m \mp 1, q \rangle \\ &+ \sqrt{(k \mp q + 1)(k \pm q)} \langle j, k; j', m' | j, k; m, q \mp 1 \rangle. \end{aligned} \quad (2.37)$$

和

$$\begin{aligned} & \sqrt{(j' \pm m')(j' \mp m' + 1)} \langle \alpha', j', m' \mp 1 | T_q^{(k)} | \alpha, j, m \rangle \\ &= \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \langle \alpha', j', m' | T_q^{(k)} | \alpha, j, m \pm 1 \rangle \\ &+ \sqrt{(k \mp q)(k \pm q + 1)} \langle \alpha', j', m' | T_{q \pm 1}^{(k)} | \alpha, j, m \rangle. \end{aligned} \quad (2.38)$$

对比可发现,  $CG$  系数和张量算符矩阵元之间差一个系数:

$$\langle \alpha'; j', m' | T_q^{(k)} | \alpha, j, m \rangle = C \cdot \langle j, k; j', m' | j, k; m, q \rangle \quad (2.39)$$

其中  $\langle j, k; j', m' | j, k; m, q \rangle$  在  $CG$  系数中对应为  $\langle j_1, j_2; j, m | j_1, j_2; m_1, m_2 \rangle$ , 并且满足条件:

$$\begin{aligned} m &= m_1 + m_2, \quad \text{也就是(2.39)中的 } m' = m + q \\ |j_1 - j_2| &\leq j \leq j_1 + j_2, \quad \text{也就是(2.39)中的 } |j - k| \leq j' \leq j + k \end{aligned} \quad (2.40)$$

现在再观察式(2.37)和(2.38)的比值递推关系, 真正起到索引作用的是  $q, m', m$ , 也就是所谓的磁量子数, 故分别设(2.39)中递推元素为  $x_{m,q}^{m'}$  和  $y_{m,q}^{m'}$ , 则知系数  $C$  与  $m', m, q$  无关, 只与  $\alpha, j', j, k$  有关. 这个结论也可以从物理意义上考虑.

接下来考虑一些特殊的张量算符, 比如  $T_q^{(1)} = Y_1^q(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ , 其中  $Y_1^q(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$  为球谐算符, 即球谐函数中的变量  $x, y, z$  被替换为对应算符, 则有:

$$\begin{aligned} Y_1^0 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \rightarrow T_0^{(1)} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} z, \\ Y_1^{\pm 1} &= \mp \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x \pm iy}{\sqrt{2}r} \rightarrow T_{\pm 1}^{(1)} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \left( \mp \frac{\mathbf{x} \pm i\mathbf{y}}{\sqrt{2}} \right). \end{aligned} \quad (2.41)$$

现在考虑式(2.35), 算符  $z$  就是  $T_0^{(1)}$ , 即  $k=1, q=0$ , 结合(2.40), 知只有当

$$m = m'; l' = l \pm 1, 0 \quad (2.42)$$

时,  $\langle n', l', m' | z | n, l, m \rangle$  不为 0. 但此时还没排除  $l=0$  的情况, 接下来我们考虑 Parity-selection Rule.

**Theorem 2.3** (Parity-selection Rule). *Suppose  $|\alpha\rangle$  and  $|\beta\rangle$  are parity eigenstates:*

$$\pi|\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha|\alpha\rangle \quad (2.43)$$

and

$$\pi|\beta\rangle = \varepsilon_\beta|\beta\rangle, \quad (2.44)$$

where  $\varepsilon_\alpha, \varepsilon_\beta$  are the parity eigenvalues ( $\pm 1$ ). We can show that

$$\langle \beta | \mathbf{x} | \alpha \rangle = 0 \quad \text{unless} \quad \varepsilon_\alpha = -\varepsilon_\beta. \quad (2.45)$$

In other words, the parity-odd operator  $\mathbf{x}$  connects states of opposite parity. The proof of this follows:

$$\langle \beta | \mathbf{x} | \alpha \rangle = \langle \beta | \pi^{-1} \pi \mathbf{x} \pi^{-1} \pi | \alpha \rangle = \varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta (-\langle \beta | \mathbf{x} | \alpha \rangle), \quad (2.46)$$

which is impossible for a finite nonzero  $\langle \beta | \mathbf{x} | \alpha \rangle$  unless  $\varepsilon_\alpha$  and  $\varepsilon_\beta$  are opposite in sign. Perhaps the reader is familiar with this argument from

$$\int \psi_\beta^* \mathbf{x} \psi_\alpha d\tau = 0 \quad (2.47)$$

而角动量本征态是宇称本征态, 其宇称由角动量量子数决定:

$$\pi|\alpha, l, m\rangle = (-1)^l|\alpha, l, m\rangle. \quad (2.48)$$

为了证明该式, 首先给出波函数字称引理:

**Lemma 2.1** (Wave Function under Parity). *The state  $|\alpha\rangle$  is even or odd under parity depending on whether the corresponding wave function  $\langle\mathbf{x}|\alpha\rangle$  satisfies*

$$\psi(-\mathbf{x}') = \pm\psi(\mathbf{x}') \begin{cases} \text{even parity} \\ \text{odd parity.} \end{cases} \quad (2.49)$$

证明见 Sakurai's Subsection 4.2.

接下来考虑角动量本征态波函数的宇称出发即可, 我们有补充引理

**Lemma 2.2** (Parity of Angular Momentum Eigenstates). 角动量本征态是宇称本征态, 其宇称由角动量量子数决定:

$$\pi|\alpha, l, m\rangle = (-1)^l|\alpha, l, m\rangle. \quad (2.50)$$

证明. An eigenket of orbital angular momentum is expected to be a parity eigenket because  $\mathbf{L}$  and  $\pi$  commute(见 Sakurai's Chapter 4). To see how an eigenket of  $\mathbf{L}^2$  and  $L_z$  behaves under parity, let us examine the properties of its wave function under space inversion,

$$\langle\mathbf{x}'|l, m\rangle = Y_l^m(\theta, \phi) = Y_l^m(\mathbf{x}'). \quad (2.51)$$

The transformation  $\mathbf{x}' \rightarrow -\mathbf{x}'$  is accomplished by letting

$$\begin{aligned} r &\rightarrow r \\ \theta &\rightarrow \pi - \theta \quad (\cos \theta \rightarrow -\cos \theta) \\ \phi &\rightarrow \phi + \pi \quad (e^{im\phi} \rightarrow (-1)^m e^{im\phi}). \end{aligned} \quad (2.52)$$

Using the explicit form of the spherical harmonics,

$$Y_l^m = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (2.53)$$

we can readily show that

$$Y_l^m(-\mathbf{x}') = (-1)^l Y_l^m(\mathbf{x}') \quad (2.54)$$

as  $\theta$  and  $\phi$  are changed, as in (2.49). Therefore, we can conclude (2.50).  $\square$

故根据定理2.3和引理2.2, 知当  $l$  和  $l'$  同奇偶性时,  $\langle n', l', m' | z | n, l, m \rangle = 0$ , 因此(2.42)中的  $l' = l$  情况被排除, 最终得到(2.35)式.

最后需要注意的是, 定理2.2中式(2.39)的系数其实很难确定, 故我们通常仅使用 Wigner-Eckart 定理来判定矩阵元是否为 0, 具体去计算还要进行球谐函数完备条件展开. 但对于特殊 1 阶球形张量算符  $\mathbf{V} = (V_{-1}, V_0, V_1)$ ,  $\mathbf{J} = (J_{-1}, J_0, J_1)$ , 我们有推论:



**Theorem 2.4** (The Projection Theorem). *This theorem states that*

$$\langle \alpha', jm' | V_q | \alpha, jm \rangle = \frac{\langle \alpha', jm | \mathbf{J} \cdot \mathbf{V} | \alpha, jm \rangle}{\hbar^2 j(j+1)} \langle jm' | J_q | jm \rangle, \quad (2.55)$$

where we choose

$$J_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (J_x \pm iJ_y) = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} J_{\pm}, \quad J_0 = J_z. \quad (2.56)$$

#### 2.1.4 Degenerate Case (强调简并情况薛定谔方程的近似解法)

简并情况与非简并情况区别在于, 在简并情况下, 微扰态在  $\lambda \rightarrow 0$  时究竟趋向哪一个线性组合并非先验显然. 此时仅仅指定能量本征值还不够, 还需要另一个可观测量来补充描述. 如果简并情况套用(2.24)的话, 会出现分母为 0 的情况.

为了解决这个问题, 我们考虑重新选择未扰动基底, 从而使得

$$V_{nk} = \langle n^{(0)} | V | k^{(0)} \rangle = 0, \quad n^{(0)} \neq k^{(0)}, \quad (2.57)$$

即  $V$  在简并子空间中的表示矩阵非对角元为 0, 从而使  $\frac{|V_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$  不再发散. 我们将选取那些能将  $H$  在简并子空间内对角化的未扰态的线性组合.

假设  $H_0$  有  $g$  重简并, 能量本征值为  $E_D^{(0)}$ , 其中  $D$  为  $g$  的简并子空间. 记这些态为  $\{|m^{(0)}\rangle\}$ . 并假设加入微扰后简并会被解除, 从而得到一组  $g$  个具有不同能量的扰动本征态, 记为  $\{|l\rangle\}$ <sup>1</sup>. 当  $\lambda \rightarrow 0$  时,

$$|l\rangle \rightarrow |l^{(0)}\rangle, \quad (2.58)$$

并且每个  $|l^{(0)}\rangle$  都是  $H_0$  的本征态, 具有相同的能量  $E_D^{(0)}$ . 然而,  $\{|l^{(0)}\rangle\}$  不必与原来的  $\{|m^{(0)}\rangle\}$  重合, 尽管它们同样张成简并子空间  $D$ . 我们可以写为:

$$|l^{(0)}\rangle = \sum_{m \in D} \langle m^{(0)} | l^{(0)} \rangle |m^{(0)}\rangle, \quad (2.59)$$

其中求和遍及简并子空间内的所有能量本征态. 故对  $D$  内不同的  $|l\rangle$  有展开

$$|l\rangle = |l^{(0)}\rangle + \lambda |l^{(1)}\rangle + \lambda^2 |l^{(2)}\rangle + \dots \quad (2.60)$$

其中,  $|l^{(0)}\rangle$  是简并子空间  $D$  内  $|m^{(0)}\rangle$  的线性组合, 而  $|l^{(k)}\rangle, k > 0$  是  $H_0$  所有基右矢的线性组合, 具体关系见图(8).

<sup>1</sup>注意, 此处我们引入的  $\text{span}\{|l\rangle\}$  是在特定  $\lambda$  下满足简并条件的  $g$  维子空间. 它由  $g$  个线性无关右矢所张成, 其中每个右矢  $|l\rangle$  都是由  $H_0$  的全部线性无关基右矢 (包括简并和非简并) 通过线性组合构成的. 对该子空间内的任一右矢, 我们一般直接用  $|l\rangle$  来表示, 当要计算这组基下算符的表示矩阵的非对角矩阵元时, 一般用下标, 即  $\langle l_i | V | l_j \rangle$  来表示

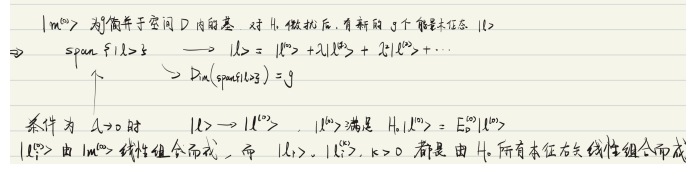


图 8: 简并微扰态叙述

由假设知, 当我们引入微扰时, 在原简并子空间  $D$  内, 简并会被解除, 因此在原简并子空间  $D$  内, 每个受扰态  $|l\rangle$  都对应不同的能量本征值  $E_l$ , 此时, 我们有

$$E_l^{(0)} = E_D^{(0)} + \lambda \Delta_l^{(1)} + \lambda^2 \Delta_l^{(2)} + \dots \quad (2.61)$$

接下来, 令  $P_0$  为投影算符, 投影到由  $\{|m^{(0)}\rangle\}$  所定义的空间  $D$ . 定义

$$P_1 = 1 - P_0 \quad (2.62)$$

为投影到其余态上的算符. 我们将  $|l\rangle$  满足的薛定谔方程写作:

$$0 = (E - H_0 - \lambda V)|l\rangle = (E - E_D^{(0)} - \lambda V) P_0 |l\rangle + (E - H_0 - \lambda V) P_1 |l\rangle. \quad (2.63)$$

此处当  $\lambda \rightarrow 0$  时有  $E \rightarrow E_0$ , 接着从左作用  $P_0$  与  $P_1$ , 将上述式子分离成两个方程:

$$(E - E_D^{(0)} - \lambda P_0 V) P_0 |l\rangle - \lambda P_0 V P_1 |l\rangle = 0, \quad (2.64)$$

和

$$-\lambda P_1 V P_0 |l\rangle + (E - H_0 - \lambda P_1 V) P_1 |l\rangle = 0. \quad (2.65)$$

由于  $E$  接近  $E_D^{(0)}$  且  $P_1(H_0 + V)P_1$  的所有本征值均不同于  $E_D^{(0)}$ , 算符  $P_1(E - H_0 - \lambda P_1 V P_1)$  在  $P_1$  子空间中是非奇异的. 因此, 式 (2.65) 可在该子空间内求解, 得到:

$$P_1 |l\rangle = P_1 \frac{\lambda}{E - H_0 - \lambda P_1 V P_1} P_1 V P_0 |l\rangle. \quad (2.66)$$

若将态展开为:

$$|l\rangle = |l^{(0)}\rangle + \lambda |l^{(1)}\rangle + \dots, \quad (2.67)$$

并且插入 2 次完备关系式  $\mathcal{I} = \sum_k |k^{(0)}\rangle \langle k^{(0)}|$ , 则显式写成一阶有:

$$P_1 |l^{(1)}\rangle = \sum_{k \notin D} |k^{(0)}\rangle \left\langle k^{(0)} \left| \frac{\lambda}{E - (H_0 + \lambda P_1 V P_1)} \right| k^{(0)} \right\rangle V_{kl} = \sum_{k \notin D} \frac{|k^{(0)}\rangle V_{kl}}{E_D^{(0)} - E_k^{(0)}}. \quad (2.68)$$

另外有:

$$\left( E - E_D^{(0)} - \lambda P_0 V P_0 - \lambda^2 P_0 V P_1 \frac{1}{E - H_0 - \lambda V} P_1 V P_0 \right) P_0 |l\rangle = 0. \quad (2.69)$$

进而有:

$$(E - E_D^{(0)} - \lambda P_0 V P_0) (P_0 |l^{(0)}\rangle) = 0. \quad (2.70)$$

This is an equation in the  $g$ -dimensional degenerate subspace and clearly means that the eigenvectors are just the eigenvectors of the  $g \times g$  matrix  $P_0 V P_0$  and the eigenvalues  $E^{(1)}$  are just the roots of the secular equation, which has secular equation:

$$\det [V - (E - E_D^{(0)})] = 0. \quad (2.71)$$

where  $V =$  matrix of  $P_0 V P_0$  with matrix elements  $\langle m_i^{(0)} | V | m_j^{(0)} \rangle^1$ . Explicitly in matrix form we have

$$\begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} & \cdots \\ V_{21} & V_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle 1^{(0)} | l^{(0)} \rangle \\ \langle 2^{(0)} | l^{(0)} \rangle \\ \vdots \end{pmatrix} = \Delta_l^{(1)} \begin{pmatrix} \langle 1^{(0)} | l^{(0)} \rangle \\ \langle 2^{(0)} | l^{(0)} \rangle \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (2.72)$$

通过求解本征值问题, 我们同时得到一阶能移和正确的零级本征矢. 需注意: 当  $\lambda \rightarrow 0$  时, 我们得到的零级本征矢恰好是不同  $|m^{(0)}\rangle$  的线性组合, 这些组合**对角化**了微扰  $V$ , 而对角元直接给出:

$$\Delta_l^{(1)} = \langle l^{(0)} | V | l^{(0)} \rangle. \quad (2.73)$$

刚刚我们求得了一阶 Energy shift 和  $|l^{(0)}\rangle$ , 由根据式(2.68), 我们可以继续求得  $|l^{(1)}\rangle$  的  $P_0$  部分, 从而得到完整的  $|l^{(1)}\rangle$ . 更高阶的修正项也可以通过类比非简并情况来获得. 考虑态  $P_0 |l^{(1)}\rangle$  的薛定谔方程:

$$0 = (H_0 - E_D^{(0)}) P_0 |l\rangle = (\Delta_l - \lambda V') P_0 |l\rangle \quad (2.74)$$

对比式(2.69)知:

$$V' = P_0 V P_0 + \lambda P_0 V P_1 \frac{1}{E - H_0 - \lambda V} P_1 V P_0. \quad (2.75)$$

其中  $\Delta_l = E_l - E_D^{(0)}$ . 然后考虑式(2.23):

$$|n^{(1)}\rangle = \frac{\phi_n}{E_n^{(0)} - H_0} V' |n^{(0)}\rangle \quad (2.76)$$

代入, 有:

$$P_0 |l_i^{(1)}\rangle = \sum_{j \neq i} |l_j^{(0)}\rangle \frac{1}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \left( \langle l_j^{(0)} | P_0 V P_0 - \lambda P_0 V P_1 \frac{1}{E_i^{(0)} - H_0} P_1 V P_0 | l_i^{(0)} \rangle \right), \quad (2.77)$$

where

$$\langle l_j^{(0)} | P_0 V P_0 | l_i^{(0)} \rangle = \langle l_j^{(0)} | V | l_i^{(0)} \rangle = 0, \quad \text{for } i \neq j, \quad (2.78)$$

<sup>1</sup>这是因为算符  $P_0 V P_0$  的矩阵表示为  $|m_i^{(0)}\rangle \langle m_i^{(0)} | V | m_j^{(0)} \rangle \langle m_j^{(0)}|$ , 故矩阵元为  $\langle m_i^{(0)} | V | m_j^{(0)} \rangle$ .

and also

$$E_i^{(0)} - E_j^{(0)} = \lambda \Delta_i^{(1)} - \lambda \Delta_j^{(1)}. \quad (2.79)$$

其中  $\frac{1}{\lambda} \cdot \lambda$  会消掉  $\lambda$ , 最后有结果:

$$P_0 |l_i^{(1)}\rangle = \sum_{j \in D, j \neq i} \frac{|l_j^{(0)}\rangle}{\Delta_i^{(1)} - \Delta_j^{(1)}} \langle l_j^{(0)} | V P_1 \frac{1}{E_D^{(0)} - H_0} P_1 V |l_i^{(0)}\rangle. \quad (2.80)$$

综合式(2.68), 我们最终得到:

$$\begin{aligned} |l_i^{(1)}\rangle &= \sum_{k \notin D} \frac{|k^{(0)}\rangle V_{kl_i}}{E_D^{(0)} - E_k^{(0)}} \\ &+ \sum_{j \in D, j \neq i} \frac{|l_j^{(0)}\rangle}{\Delta_i^{(1)} - \Delta_j^{(1)}} \langle l_j^{(0)} | V P_1 \frac{1}{E_D^{(0)} - H_0} P_1 V |l_i^{(0)}\rangle. \end{aligned} \quad (2.81)$$

此时, 我们至少获得原  $D$  简并子空间的 1 阶的简并微扰本征态结果.

$$|l_i\rangle = |l_i^{(0)}\rangle + \lambda |l_i^{(1)}\rangle + \cdots, \quad \text{for } i = 1, 2, \cdots, g. \quad (2.82)$$

对 Energy shift, 我们有了一阶情况(2.73), 接下来考虑二阶修正. 同样的, 类比非简并情况式(2.21), 在原简并子空间  $D$  内, 有二阶 Energy shift 为:

$$\begin{aligned} \Delta_{l_i}^{(2)} &= \langle l_i^{(0)} | V |l_i^{(1)}\rangle = \langle l_i^{(0)} | V (P_0 + P_1) |l_i^{(1)}\rangle \\ &= \langle l_i^{(0)} | V P_0 |l_i^{(1)}\rangle + \langle l_i^{(0)} | V P_1 |l_i^{(1)}\rangle \\ &= \langle l_i^{(0)} | V \sum_{j \in D} \frac{1}{\Delta_{l_i}^{(1)} - \Delta_{l_j}^{(1)}} |l_j^{(0)}\rangle \langle l_j^{(0)} | V P_1 \frac{1}{E_D^{(0)} - H_0} P_1 V |l_i^{(0)}\rangle \\ &+ \langle l_i^{(0)} | V \sum_{k \notin D} \frac{V_{kl_i}}{E_D^{(0)} - E_k^{(0)}} |k^{(0)}\rangle \\ &= 0 \quad (\langle l_i^{(0)} | V |l_j^{(0)}\rangle = 0 \text{ unless } i = j) + \sum_{k \notin D} \left| \langle l_i^{(0)} | V |k^{(0)}\rangle \right|^2 \left( E_D^{(0)} - E_k^{(0)} \right)^{-1} \\ &= \sum_{k \notin D} \frac{\left| \langle k^{(0)} | V |l_i^{(0)}\rangle \right|^2}{E_D^{(0)} - E_k^{(0)}}. \end{aligned} \quad (2.83)$$

与非简并的二阶 Energy shift 形式类似:

$$\Delta_n^{(2)} = \sum_k \frac{|V_{nk}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (2.84)$$

此时, 我们至少获得原  $D$  简并子空间的 1 阶的简并微扰本征值结果:

$$\Delta_{l_i} = E_{l_i} - E_D^{(0)} = \lambda \Delta_{l_i}^{(1)} + \lambda^2 \Delta_{l_i}^{(2)} + \cdots, \quad \text{for } i = 1, 2, \cdots, g. \quad (2.85)$$

注意这里的 **cross-level** 现象.

Let us now summarize the basic procedure of degenerate perturbation theory.

1. Identify degenerate unperturbed eigenkets and construct the perturbation matrix  $V$ , a  $g \times g$  matrix if the degeneracy is  $g$ -fold.
2. Diagonalize the perturbation matrix by solving, as usual, the appropriate secular equation.
3. Identify the roots of the secular equation with the first-order energy shifts; the base kets that diagonalize the  $V$  matrix are the correct zeroth-order kets to which the perturbed kets approach in the limit  $\lambda \rightarrow 0$ .
4. For higher orders use the formulas of the corresponding nondegenerate perturbation theory except in the summations, where we exclude all contributions from the unperturbed kets in the degenerate subspace  $D$ .

当然, 我们在这里假设 secular equation 的根都是不同的, 即简并完全被解除. 如果仍有简并, 则需要简并子空间内重复上述过程.

### 2.1.5 简并微扰例子-linear Stark effect(一般矩阵元计算方法)

为了研究氢原子激发态在均匀电场作用下的效果, 我们可以采用简并微扰理论作为示例. 在纯库仑势场下的薛定谔理论中, 没有自旋依赖性, 氢原子的束缚态能量仅依赖于主量子数  $n$ . 这种依赖关系导致除了基态外的所有能级都会出现简并现象, 因为允许的角量子数  $l$  的值对于给定的  $n$  满足

$$0 \leq l < n \quad (2.86)$$

具体来说, 在  $n = 2$  的能级上, 存在一个  $l = 0$  的状态, 被称为  $2s$ , 以及三个  $l = 1 (m = \pm 1, 0)$  的状态, 被称为  $2p$ , 它们都具有相同的能量  $-e^2/8a_0$ . 当我们沿着  $z$  轴方向施加一个均匀电场时, 相应的微扰算符由

$$V = -ez|\mathbf{E}| \quad (2.87)$$

给出, 我们现在必须对它进行对角化, 由式(2.35):

$$V = \begin{pmatrix} 0 & \langle 2s|V|2p, m=0 \rangle & 0 & 0 \\ \langle 2p, m=0|V|2s \rangle & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.88)$$

插入积分式展开有:

$$\begin{aligned}\langle 2s|V|2p, m=0\rangle &= \langle 2p, m=0|V|2s\rangle \\ &= 3ea_0|\mathbf{E}|\end{aligned}\quad (2.89)$$

以下为该式计算证明:

**Calculation 1.** 氢原子  $n=2$  态的波函数, 有波函数:

$$\begin{aligned}\psi_{200} &= R_{20}(r)Y_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{8a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/(2a_0)} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \\ \psi_{210} &= R_{21}(r)Y_{10}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{24a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/(2a_0)} \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta.\end{aligned}$$

故有矩阵元为:

$$\langle 2s|V|2p, m=0\rangle = \int \psi_{200}^* (-e|\mathbf{E}|z) \psi_{210} dV,$$

其中  $z = r \cos \theta$ , 体积元为  $dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ . 代入变量并分离角度与径向部分得

$$\langle 2s|V|2p, m=0\rangle = -e|\mathbf{E}| \left[ \int_0^\infty r^3 R_{20}(r) R_{21}(r) dr \right] \left[ \int Y_{00}^* \cos \theta Y_{10} d\Omega \right].$$

角度部分为

$$\int Y_{00}^* \cos \theta Y_{10} d\Omega = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

径向部分写为

$$I_r = \int_0^\infty r^3 R_{20}(r) R_{21}(r) dr.$$

将  $R_{20}$  与  $R_{21}$  代入并令  $\rho = r/a_0, dr = a_0 d\rho$ , 可写成

$$I_r = \frac{a_0}{\sqrt{192}} \int_0^\infty \rho^4 (2 - \rho) e^{-\rho} d\rho.$$

利用  $\int_0^\infty \rho^n e^{-\rho} d\rho = n!$  得

$$\int_0^\infty \rho^4 (2 - \rho) e^{-\rho} d\rho = 2(4!) - 5! = 48 - 120 = -72,$$

因此

$$I_r = -\frac{72}{\sqrt{192}} a_0.$$

将角度部分与径向部分合并:

$$\langle 2s|V|2p, m=0\rangle = (-e|\mathbf{E}|) \left( -\frac{72}{\sqrt{192}} a_0 \right) \frac{1}{\sqrt{3}} = e|\mathbf{E}| a_0 \frac{72}{\sqrt{576}} = e|\mathbf{E}| a_0 \cdot \frac{72}{24} = 3ea_0|\mathbf{E}|.$$

由于算符  $V$  为厄米算符, 矩阵元满足

$$\langle 2p, m=0|V|2s\rangle = \langle 2s|V|2p, m=0\rangle = 3ea_0|\mathbf{E}|. \quad (2.90)$$

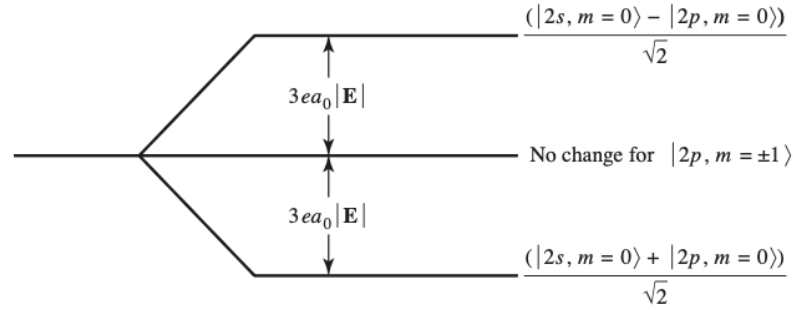
接着, 对式(2.88)求特征值和特征向量, 有

$$\Delta_{\pm}^{(1)} = \pm 3ea_0|\mathbf{E}| \quad (2.91)$$

和

$$|\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2s, m=0\rangle \pm |2p, m=0\rangle) \quad (2.92)$$

能级的示意图如下图所示.



Schematic energy-level diagram for the linear Stark effect as an example of degenerate perturbation theory.

图 9: 线性 Stark 效应能级图示意

此处的 Energy Shift 正比于施加的电场强度, 故称(2.91)为线性 Stark 效应, 注意, 我们这里是不考虑自选角动量, 仅考虑轨道角动量的情况下得出的结果.

### 2.1.6 Spin-orbit Interaction and Fine Structure

接下来考虑类氢原子的精细结构, 即考虑自旋轨道角动量耦合效应. 这里的类氢原子指的是外球壳仅有一个价电子的原子. 考虑电子所受势能为:

$$V_c(r) = e\phi(r), \quad (2.93)$$

并且假设纯库仑势的简并特性已被消除, 即以势为  $V_c(r)$  的哈密顿量能量简并性被消除, 对同一  $n$  下,  $l$  越高, 能量越高. 我们暂不讨论类氢原子粗结构  $V_c(r)$  的细节, 我们关注由自旋-轨道角动量耦合引发的精细结构 (fine structure). 故可以假设价电子处于电场

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{e}\nabla\phi(r). \quad (2.94)$$

带电粒子在电场中运动可以等效为如下磁场中运动:

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = -\left(\frac{\mathbf{v}}{c}\right) \times \mathbf{E} \quad (2.95)$$

故, 电子有磁距  $\mu$ :

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{e}{m_e c} \mathbf{S}, \quad (2.96)$$

故通过类比电子自旋与磁距成正比, 我们有耦合后势  $V_c(r)$  对总哈密顿量贡献可能为:

$$\begin{aligned} H_{LS} &= -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_{eff} \\ &= \frac{1}{m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV_c}{dr} (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}). \end{aligned} \quad (2.97)$$

与实验对比, 由于托马斯进动, 实际的耦合项哈密顿量为上式的一半. 原因将在相对论性量子力学里讲. 因此, 类氢原子精细结构的微扰哈密顿量为:

$$H' = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV_c}{dr} (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}). \quad (2.98)$$

总哈密顿量为:

$$H = H_0 + H', \quad (2.99)$$

其中  $H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + V_c(r)$ . 这里总结一下,  $H_0$  所对应的本征态就是类氢原子价电子的轨道角动量本征态 (具体参考氢原子中心势场内薛定谔方程求解). 现在考虑其精细结构, 即考虑价电子的自旋, 对类氢原子来说, 电子自旋角动量与电子所在磁场内磁距成正比, 类氢原子价电子所受的磁场可等价看作运动电荷产生的电场, 从而引入自旋-轨道角动量耦合项  $H'$ . 这里的耦合项哈密顿量  $H'$  必定是由自旋角动量 (磁距)  $\mathbf{S}$  和轨道角动量  $\mathbf{L}$  共同决定的.

由非简并微扰理论, 我们需要选择一组合适的未扰动基底来计算 Energy shift 或微扰后哈密顿量本征态. 由式(2.73)知, 我们需要找到一组基, 使得该组基既是  $H_0$  的本征右矢, 又是  $H'$  的本征右矢. 该组基为:

$$\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2, \mathbf{J}^2, J_z. \quad (2.100)$$

接下来, 我们要求解  $H'$  在该组基下的矩阵元, 首先考虑自旋-轨道角动量耦合本征态的写法:

$$\begin{aligned} |j_1 = l, j_2 = \frac{1}{2}; j = l + \frac{1}{2}, m\rangle &= a_1 |j_1 = l, j_2 = \frac{1}{2}; m_l = m - \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2}\rangle \\ &\quad + a_2 |j_1 = l, j_2 = \frac{1}{2}; m_l = m + \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle, \\ |j_1 = l, j_2 = \frac{1}{2}; j = l - \frac{1}{2}, m\rangle &= b_1 |j_1 = l, j_2 = \frac{1}{2}; m_l = m - \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2}\rangle \\ &\quad + b_2 |j_1 = l, j_2 = \frac{1}{2}; m_l = m + \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle, \end{aligned} \quad (2.101)$$



上面的表达方式 of Sakurai 书中的, 其实自旋-轨道角动量耦合应该写为如下形式更明确:

$$\begin{aligned}
 |j_1 = l, j_2 = \frac{1}{2}; j = l + \frac{1}{2}, m\rangle &= a_1 |j_1 = l, m_l = m - \frac{1}{2}\rangle \otimes |j_2 = \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2}\rangle \\
 &\quad + a_2 |j_1 = l, m_l = m + \frac{1}{2}\rangle \otimes |j_2 = \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle, \\
 |j_1 = l, j_2 = \frac{1}{2}; j = l - \frac{1}{2}, m\rangle &= b_1 |j_1 = l, m_l = m - \frac{1}{2}\rangle \otimes |j_2 = \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2}\rangle \\
 &\quad + b_2 |j_1 = l, m_l = m + \frac{1}{2}\rangle \otimes |j_2 = \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle,
 \end{aligned} \tag{2.102}$$

其中系数矩阵为:

$$\begin{pmatrix} a_1 & a_2 \\ b_1 & b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}} & \sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}} \\ -\sqrt{\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}} & \sqrt{\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}} \end{pmatrix} \tag{2.103}$$

则考虑自旋-轨道角动量角度  $j = \frac{1}{2}$  的二分量波函数有:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{Y}_l^{j=l\pm 1/2, m} &= \pm \sqrt{\frac{l \pm m + \frac{1}{2}}{2l+1}} Y_l^{m-1/2}(\theta, \phi) \chi_+ \\
 &\quad + \sqrt{\frac{l \mp m + \frac{1}{2}}{2l+1}} Y_l^{m+1/2}(\theta, \phi) \chi_- \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{pmatrix} \pm \sqrt{l \pm m + \frac{1}{2}} Y_l^{m-1/2}(\theta, \phi) \\ \sqrt{l \mp m + \frac{1}{2}} Y_l^{m+1/2}(\theta, \phi) \end{pmatrix}.
 \end{aligned} \tag{2.104}$$

上述右矢也是(2.100)算符的本征右矢. 对算符  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)$  来说, 其本征值为:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} &= \frac{1}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \hbar^2 \\
 &= \frac{\hbar^2}{2} \begin{cases} l & j = l + \frac{1}{2} \\ -(l+1) & j = l - \frac{1}{2} \end{cases}
 \end{aligned} \tag{2.105}$$

故自旋-轨道角动量波函数为:

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) \mathcal{Y}_l^{j=l\pm 1/2, m} \tag{2.106}$$

对于一阶 Energy shift, 我们有:

$$\begin{aligned}
 \Delta_{nlj} &= \frac{1}{2m_e^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV_c}{dr} \right\rangle_{nl} \frac{\hbar^2}{2} \begin{cases} l & j = l + \frac{1}{2} \\ -(l+1) & j = l - \frac{1}{2} \end{cases} \\
 \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV_c}{dr} \right\rangle_{nl} &= \int_0^\infty R_{nl} \frac{1}{r} \frac{dV_c}{dr} R_{nl} r^2 dr
 \end{aligned} \tag{2.107}$$

该式也被称为 **Lande 间隔公式 (Lande's interval rule)**. 至此, 我们完成了类氢原子精细结构的简并微扰理论分析. 上述表述其实就是想说明, 在考虑自旋角动量耦合的情况下, 原来轨道角动量简并的能级被自旋-轨道角动量耦合项  $H'$  打破, 从而产生精细结构.

### 2.1.7 反常 Zeeman 效应

我们现在讨论处于均匀磁场中的类氢原子外价电子情况, 即**塞曼效应 (Zeeman effect)**. 当计入电子自旋时, 该效应有时被称为**反常塞曼效应 (anomalous Zeeman effect)**. 对  $H_0, H_{LS}, H_B$ , 我们有:

$$\begin{aligned} H_0 &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + V_c(r) \\ H_{LS} &= \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV_c(r)}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \\ H_B &= \frac{-eB}{2m_e c} (L_z + 2S_z) = \frac{-eB}{2m_e c} (J_z + S_z). \end{aligned} \quad (2.108)$$

注意这里外加磁场的哈密顿量  $H_B$ , 该式的计算方法为, 先通过磁场和位移的叉乘构造磁矢势, 然后将未加磁场的哈密顿量进行 **gauge transform**, 最后得到含有磁场的哈密顿量, 具体参考电磁场中的量子力学部分. 后面我们将证明, 微扰项  $H_{LS}$  和  $H_B$  不同时, 本征态也会发生变化 (耦合和退耦).

首先考虑  $H_B$  为微扰项 (小量), 我们考虑

$$\mathbf{J}^2, J_z \quad (2.109)$$

为共同本征算符, 对应的本征态为

$$|j_1 = l, j_2 = \frac{1}{2}; j = l \pm \frac{1}{2}, m\rangle, \quad (2.110)$$

此时微扰项可被对角化, 故我们可以直接计算一阶 Energy shift:

$$\begin{aligned} \langle H_B \rangle_{l \pm \frac{1}{2}, m} &= \frac{-eB}{2m_e c} \left\langle j = l \pm \frac{1}{2}, m | J_z + S_z | j = l \pm \frac{1}{2}, m \right\rangle \\ &= \frac{-eB}{2m_e c} m \left[ 1 \pm \frac{1}{(2l+1)} \right] \end{aligned} \quad (2.111)$$

现在考虑  $H_{LS}$  为微扰项 (小量), 即磁场很强, 以至于  $H_B$  的作用远超过  $H_{LS}$ , 该现象也被称为**帕邢-巴克极限 (Paschen-Back effect)**.

当我们只考虑  $H_0 + H_B$  时, 好量子数是  $L_z$  和  $S_z$ . 当沿  $z$  方向磁场变的很强时, 球对称性被破坏,  $\mathbf{J}^2$  不再是好量子数, 这里的好量子数就是指可以标记某一个态 (可以理解为本征态被破坏). 此时, 对称性只剩柱对称性, 即绕  $z$  轴旋转下的不变性, 因此考虑

$$L_z, S_z \quad (2.112)$$

为共同本征算符, 对应的本征态为

$$|j_1 = l, j_2 = \frac{1}{2}; m_l, m_s = \pm \frac{1}{2}\rangle, \quad (2.113)$$

由于  $J_z, S_z$  是绕  $z$  轴旋转算符的生成元, 故此时微扰项也可以被对角化. 此时, 我们已经可以做一个猜想, 即当外加磁场增强, 系统哈密顿量本征态由原来的耦合态(2.110)退耦为(2.113).

先讨论主项  $H_0 + H_B$ , 其中  $H_B$  的作用可以被计算为:

$$\langle H_B \rangle_{m_l m_s} = \frac{-eB\hbar}{2m_e c} (m_l + 2m_s). \quad (2.114)$$

$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_c(r)$  的关于  $m_l$  和  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  的  $2(2l+1)$  重简并性被  $H_B$  打破, 此时, 只有满足具有相同

$$m_l + 2m_s \quad (2.115)$$

值的态才是简并的, 比如对  $m_s = \frac{1}{2}, m_l = a$  而言, 它的简并态只有  $m_s = -\frac{1}{2}, m_l = a+2$ . 接下来算一阶 Energy shift.

$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  在  $|m_l, m_s\rangle$  态中的期望值为:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \rangle &= \left\langle L_z S_z + \frac{1}{2} (L_+ S_- + L_- S_+) \right\rangle_{m_l m_s} \\ &= \hbar^2 m_l m_s \end{aligned} \quad (2.116)$$

因此有:

$$\langle H_{LS} \rangle_{m_l m_s} = \frac{\hbar^2}{2m_e^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV_c}{dr} \right\rangle_{nl} m_l m_s. \quad (2.117)$$

注意将式(2.117)与式(2.111)对比.

当我们增大  $B$  时, 具有相同  $m$  值的态之间会发生混合, 比如  $m = \pm \frac{1}{2}$  的  $p_{3/2}$  态与  $m = \pm \frac{1}{2}$  的  $p_{1/2}$  态; 与此相关, 注意出现在  $H_B$  中的算符  $L_z + 2S_z$  是一个秩为 1 的张量算符  $T_{q=0}^{(k=1)}$ , 其球分量为  $q = 0$ .

对于氢原子  $n = 2$  能级, 下图给出了其在外加磁场强度作用下的一阶 Energy shift:

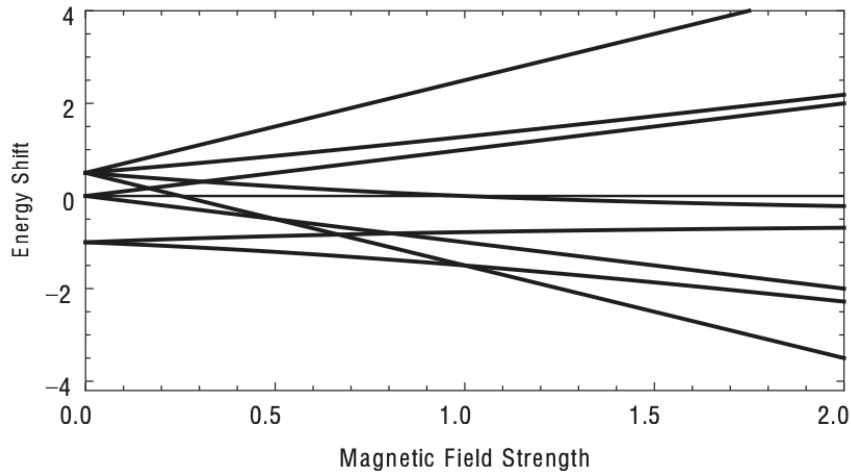


图 10: 反常塞曼效应能级随磁场强度变化图示意

接下来为上图曲线, 在磁场为 0 时, 此时微扰项为自旋-轨道角动量耦合项, 由 1 阶 Energy Shift 公式(2.107)知, 当  $n = 2$  固定时, Energy Shift 仅与  $l, j$  有关, 代入  $l = 0, 1$ , 有  $j = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ , 故磁场强度  $B$  为 0 时, 有 3 条能级线.

当磁场强度  $B$  增大时,  $H_0 + V_c(r) + H_{LS}$  的所有简并态被打破, 此时本征态为耦合态(2.110), 能级线有 8 条, 分别是对应于下列本征态 (按照  $|j_1 = l, j_2 = \frac{1}{2}; j = l \pm \frac{1}{2}, m\rangle$  来写):

$$\begin{aligned} &|0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle, |0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |1, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle, |1, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle, \\ &|1, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle, |1, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle, |1, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |1, \frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle, \end{aligned} \quad (2.118)$$

下标为角动量量子数  $l = 0, 1$ , 注意由耦合关系,  $j$  与  $l$  的关系为:

$$\left| l - \frac{1}{2} \right| \leq j \leq \left| l + \frac{1}{2} \right|. \quad (2.119)$$

当磁场强度  $B$  继续增大时, 本征态逐渐由耦合态(2.110)退耦为(2.113), 当磁场足够大时, 本征态完全退耦为(2.113), 此时由于磁场下的简并条件(2.115), 能级线减少为 5 条, 分别是对应于下列本征态 (按照  $|j_1 = l, j_2 = \frac{1}{2}; m_l, m_s = \pm \frac{1}{2}\rangle$  来写):

$$\begin{aligned} &|1, \frac{1}{2}; 1, \frac{1}{2}\rangle \quad \text{with} \quad \Delta_1^{(1)} = \frac{-eB\hbar}{2m_e c} \cdot 2. \\ &|0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}\rangle \quad \text{and} \quad |1, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}\rangle \quad \text{with} \quad \Delta_2^{(1)} = \frac{-eB\hbar}{2m_e c} \cdot 1 \\ &|1, \frac{1}{2}; -1, \frac{1}{2}\rangle \quad \text{and} \quad |1, \frac{1}{2}; 1, -\frac{1}{2}\rangle \quad \text{with} \quad \Delta_3^{(1)} = \frac{-eB\hbar}{2m_e c} \cdot 0 \\ &|0, \frac{1}{2}; 0, -\frac{1}{2}\rangle \quad \text{and} \quad |1, \frac{1}{2}; 0, -\frac{1}{2}\rangle \quad \text{with} \quad \Delta_4^{(1)} = \frac{-eB\hbar}{2m_e c} \cdot (-1) \\ &|1, \frac{1}{2}; -1, -\frac{1}{2}\rangle \quad \text{with} \quad \Delta_5^{(1)} = \frac{-eB\hbar}{2m_e c} \cdot (-2) \end{aligned} \quad (2.120)$$

## 2.2 变分法 (Variation Methods)

变分法主要用于在未知精确解的情况下估计量子体系的基态能量. 其核心结果为:

$$\bar{H} = \frac{\langle \tilde{0} | H | \tilde{0} \rangle}{\langle \tilde{0} | \tilde{0} \rangle} \geq E_0, \quad (2.121)$$

其中  $|\tilde{0}\rangle$  为试探态. 等号仅在  $|\tilde{0}\rangle = |0\rangle$  时成立. 其基本原理为:

1. 取试探态  $|\tilde{0}(\lambda_1, \lambda_2, \dots)\rangle$ , 含若干变分参数.
2. 构造能量泛函

$$\bar{H}(\lambda_1, \lambda_2, \dots) = \frac{\langle \tilde{0} | H | \tilde{0} \rangle}{\langle \tilde{0} | \tilde{0} \rangle}. \quad (2.122)$$

3. 通过方程

$$\frac{\partial \bar{H}}{\partial \lambda_i} = 0 \quad (2.123)$$

求得最优参数

4. 最小值  $\bar{H}_{\min}$  给出基态能量的上界:

$$\bar{H}_{\min} \geq E_0 \quad (2.124)$$

Firstly, we attempt to estimate the ground state of the infinite-well (onedimensional box) problem defined by

$$V = \begin{cases} 0 & \text{for } |x| < a \\ \infty & \text{for } |x| > a. \end{cases} \quad (2.125)$$

The exact solutions are, of course, well known:

$$\begin{aligned} \langle x|0 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{\pi x}{2a}\right) \\ E_0 &= \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left(\frac{\pi^2}{4a^2}\right) \end{aligned} \quad (2.126)$$

But suppose we did not know these. Evidently the wave function must vanish at  $x = \pm a$ ; furthermore, for the ground state the wave function cannot have any wiggles. Therefore, we try

$$\langle x|\tilde{0} \rangle = |a|^\lambda - |x|^\lambda, \quad (2.127)$$

where  $\lambda$  is now regarded as a variational parameter. Straightforward algebra gives:

$$\begin{aligned} \bar{H} &= \frac{\langle \tilde{0}|H|\tilde{0} \rangle}{\langle \tilde{0}|\tilde{0} \rangle} = \frac{\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \left| \frac{d\psi}{dx} \right|^2 dx}{\langle \tilde{0}|\tilde{0} \rangle} \\ &= \frac{\frac{\hbar^2}{m} \int_0^a \lambda^2 x^{2\lambda-2} dx}{2 \int_0^a (a^\lambda - x^\lambda)^2 dx} \\ &= \left[ \frac{(\lambda+1)(2\lambda+1)}{(2\lambda-1)} \right] \left( \frac{\hbar^2}{4ma^2} \right), \end{aligned} \quad (2.128)$$

which has a minimum at (通过  $\bar{H}$  对  $\lambda$  求偏导):

$$\lambda = \frac{(1 + \sqrt{6})}{2} \simeq 1.72, \quad (2.129)$$

This gives

$$\bar{H}_{\min} = \left( \frac{5 + 2\sqrt{6}}{\pi^2} \right) E_0 \simeq 1.00298 E_0. \quad (2.130)$$

So the variational method with:

$$\langle x|\tilde{0} \rangle = |a|^{1.72} - |x|^{1.72}, \quad (2.131)$$

gives a fantastic result considering the simplicity of the trial function used.

## 2.3 含时微扰方法论

### 2.3.1 相互作用绘景的引入和 Two-State Problems

首先考虑哈密顿量:

$$H = H_0 + V(t), \quad (2.132)$$

其中  $H_0$  是定态的, 其本征态和本征值为:

$$H_0|n\rangle = E_n|n\rangle. \quad (2.133)$$

假设在  $t = 0$  时, 系统的任意态矢为:

$$|\alpha, t = 0\rangle = \sum_n c_n(0)|n\rangle. \quad (2.134)$$

We wish to find  $c_n(t)$  for  $t > 0$  such that

$$|\alpha, t_0 = 0; t\rangle = \sum_n c_n(t)e^{-iE_nt/\hbar}|n\rangle \quad (2.135)$$

其中,  $e^{-iE_nt/\hbar}$  部分为  $H_0$  的时间演化算符作用下的结果, 可被视为态出现在  $|n\rangle$  的概率,  $c_n(t)$  为含时微扰  $V(t)$  作用下结果, 该式表示为在 **Schrödinger 绘景**下, 一个初始于  $t = 0$  处于态  $|\alpha\rangle$  的系统, 在时间  $t$  时的态矢量.

接下来, 为了更方便的分离出式(2.132)中  $H_0$  和  $V(t)$  的作用, 我们引入相互作用绘景 (**Interaction Picture**), 也叫 Dirac 绘景. 我们定义:

$$|\alpha, t_0; t\rangle_I = e^{iH_0t/\hbar}|\alpha, t_0; t\rangle_S, \quad (2.136)$$

其中下标  $I$  表示相互作用绘景, 下标  $S$  表示 Schrödinger 绘景.

we define observables in the interaction picture as

$$A_I \equiv e^{iH_0t/\hbar} A_S e^{-iH_0t/\hbar} \quad (2.137)$$

In particular,

$$V_I = e^{iH_0t/\hbar} V e^{-iH_0t/\hbar} \quad (2.138)$$

where  $V$  without a subscript is understood to be the time-dependent potential in the Schrödinger picture. The reader may recall here the connection between the Schrödinger picture and the Heisenberg picture:

$$\begin{aligned} |\alpha\rangle_H &= e^{+iHt/\hbar} |\alpha, t_0 = 0; t\rangle_S \\ A_H &= e^{iHt/\hbar} A_S e^{-iHt/\hbar} \end{aligned} \quad (2.139)$$

The basic difference between these two equations on the one hand and (2.136) and (2.137) on the other is that  $H$  rather than  $H_0$  appears in the exponential. Thus we have:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha, t_0; t\rangle_I = V_I |\alpha, t_0; t\rangle_I, \quad (2.140)$$

and

$$\frac{dA_I}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [A_I, H_0], \quad (2.141)$$

which is a Heisenberg-like equation with  $H$  replaced by  $H_0$ . Generally speaking, we have the table shown as:

Heisenberg, Interaction, and Schrödinger Pictures			
	Heisenberg picture	Interaction picture	Schrödinger picture
State ket $ \alpha\rangle$	No change	Evolution by $V_I$	Evolution by $H$
Observable $A$	Evolution by $H$	Evolution by $H_0$	No change

In the interaction picture we continue using  $|n\rangle$  as our base ket. Thus we expand  $|\alpha, t_0; t\rangle_I$  as follows:

$$|\alpha, t_0; t\rangle_I = \sum_n c_n(t) |n\rangle. \quad (2.142)$$

故有:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle n | \alpha, t_0; t \rangle_I &= \sum_m \langle n | V_I | m \rangle \langle m | \alpha, t_0; t \rangle_I. \\ &= \sum_m V_{nm}(t) e^{i\omega_{nm}t/\hbar} c_m(t). \end{aligned} \quad (2.143)$$

故将微分方程组写为矩阵形式:

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{c}_1 \\ \dot{c}_2 \\ \dot{c}_3 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12}e^{i\omega_{12}t} & \cdots \\ V_{21}e^{i\omega_{21}t} & V_{22} & \cdots \\ & & V_{33} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (2.144)$$

This is the basic coupled differential equation that must be solved to obtain the probability of finding  $|n\rangle$  as a function of  $t$ .

注意上述的哈密顿量必须满足  $H_0$  不含时, 而  $V(t)$  含时, 相互作用绘景也是基于此哈密顿形式给出的. 接下来介绍含时哈密顿量本征态演化的例子: The problem is defined by

$$\begin{aligned} H_0 &= E_1|1\rangle\langle 1| + E_2|2\rangle\langle 2| \quad (E_2 > E_1) \\ V(t) &= \gamma e^{i\omega t}|1\rangle\langle 2| + \gamma e^{-i\omega t}|2\rangle\langle 1|, \end{aligned} \quad (2.145)$$

where  $\gamma$  and  $\omega$  are real and positive. Thus, we have

$$\begin{aligned} V_{12} &= V_{21}^* = \gamma e^{i\omega t} \\ V_{11} &= V_{22} = 0 \end{aligned} \quad (2.146)$$

We therefore have a time-dependent potential that connects the two energy eigenstates of  $H_0$ . In other words, we can have a transition between the two states  $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ .

An exact solution to this problem is available. If initially, at  $t = 0$ , only the lower level is populated so that

$$c_1(0) = 1, \quad c_2(0) = 0,$$

then the probability for being found in each of the two states is given by **Rabi's formula** (after I. Rabi, who is the father of molecular beam techniques)

$$\begin{aligned} |c_2(t)|^2 &= \frac{\gamma^2/\hbar^2}{\gamma^2/\hbar^2 + (\omega - \omega_{21})^2/4} \sin^2 \left\{ \left[ \frac{\gamma^2}{\hbar^2} + \frac{(\omega - \omega_{21})^2}{4} \right]^{1/2} t \right\} \\ |c_1(t)|^2 &= 1 - |c_2(t)|^2 \end{aligned} \quad (2.147)$$

where

$$\omega_{21} \equiv \frac{(E_2 - E_1)}{\hbar}, \quad (2.148)$$

by make a solution for (2.144). Let us now look at  $|c_2|^2$  a little more closely. We see that the probability for finding the upper state  $E_2$  exhibits an oscillatory time dependence with angular frequency, two times that of

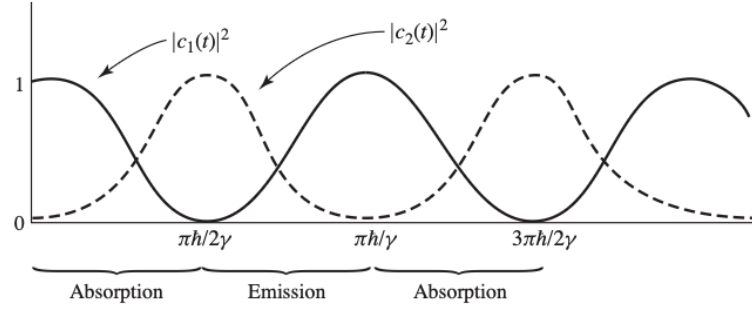
$$\Omega = \sqrt{\left(\frac{\gamma^2}{\hbar^2}\right) + \frac{(\omega - \omega_{21})^2}{4}} \quad (2.149)$$

The amplitude of oscillation is very large when

$$\omega \simeq \omega_{21} = \frac{(E_2 - E_1)}{\hbar}, \quad (2.150)$$

which is called the **resonance condition**. At resonance, we can make a plot of  $|c_1(t)|^2$  and  $|c_2(t)|^2$ , which is shown as:





Plot of  $|c_1(t)|^2$  and  $|c_2(t)|^2$  against time  $t$  exactly at resonance  $\omega = \omega_{21}$  and  $\Omega = \gamma/\hbar$ . The graph also illustrates the back-and-forth behavior between  $|1\rangle$  and  $|2\rangle$ .

图 11: Plot of  $|c_1(t)|^2$  and  $|c_2(t)|^2$  against time  $t$  exactly at resonance  $\omega = \omega_{21}$  and  $\Omega = \gamma/\hbar$ . The graph also illustrates the back-and-forth behavior between  $|1\rangle$  and  $|2\rangle$ .

This absorption-emission cycle is repeated indefinitely, as is also shown in Figure(11), so  $V(t)$  can be regarded as a source or sink of energy; put in another way,  $V(t)$  can cause a **transition from  $|1\rangle$  to  $|2\rangle$  (absorption) or from  $|2\rangle$  to  $|1\rangle$  (emission)**. We will come back to this point of view when we discuss emission and **absorption of radiation**.

### 2.3.2 极时哈密顿量演化:Sudden Approximation 和 Adiabatic Approximation

接下来考虑极时哈密顿量演化, 即哈密顿量随时间变化极慢和极快. 首先介绍突然近似 (**Sudden Approximation**), 即哈密顿量变化的极快, 以至于系统本征态来不及去调整. 这导致了系统在哈密顿量快速变化后本征态依然保持不变. 现在给出其精确表示, 对时间算符有:

$$i \frac{\partial}{\partial s} \mathcal{U}(t, t_0) = \frac{H}{\hbar/T} \mathcal{U}(t, t_0) = \frac{H}{\hbar\Omega} \mathcal{U}(t, t_0), \quad (2.151)$$

其中我们将时间写成  $t = sT$ , 使  $s$  成为无量纲参数,  $T$  为特征时间尺度, 并定义  $\Omega \equiv 1/T$ . 在突然近似中, 时间尺度  $T \rightarrow 0$ , 这意味着  $\hbar\Omega$  会远大于由哈密顿量  $H$  所决定的能量尺度.

假设我们允许通过给  $H$  加上或减去一个任意常数来重新定义它 (这只会 在态矢量中引入一个整体相位), 我们便会看到, 改写后的方程, 对  $i \frac{\partial}{\partial s} \mathcal{U} = \frac{H}{\hbar\Omega} \mathcal{U}$  而言, 当  $T \rightarrow 0$ , 有  $|\frac{H}{\hbar\Omega}| \ll 1$ , 因此右边项趋于零:

$$i \frac{\partial}{\partial s} \mathcal{U}(t, t_0) \approx 0 \quad (2.152)$$

故此方程表示  $\mathcal{U}$  几乎不随  $s$  变化. 结合初始条件  $\mathcal{U}(t_0, t_0) = \mathcal{I}$ , 得:

$$\mathcal{U}(t, t_0) \rightarrow 1 \quad \text{as } T \rightarrow 0 \quad (2.153)$$

这证明了突然近似的正确性, 当  $T$  与相关本征态之间的特征时间尺度满足  $T \ll 2\pi/\omega_{ab}$  时, 该近似就是适用的. 其中  $E_{ab} = \hbar\omega_{ab}$  表示哈密顿量  $H$  两个相关本征值的差.

接下来介绍绝热近似 (**Adiabatic Approximation**), 即哈密顿量变化的极慢, 以至于系统本征态可以随时调整. 这导致了系统在哈密顿量缓慢变化后依然保持在原来的本征态上 (可能会差一个相位因子, 一般物理上都会构造这么一个相位因子).

首先给出总哈密顿量  $H(t)$  的薛定谔方程:

$$H(t)|n; t\rangle = E_n(t)|n; t\rangle, \quad (2.154)$$

此处的  $H(t)$  不能简单看为与式(2.132)同一个类型, 而是  $H(t) = H_0(t) + V(t)$ , 其本征态和本征值都随时间变化, 故有:

$$|\alpha; t\rangle = \sum_n c_n(t) e^{i\theta_n(t)} |n; t\rangle \quad (2.155)$$

其中

$$\theta_n(t) \equiv -\frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n(t') dt' \quad (2.156)$$

代入  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha; t\rangle = H(t) |\alpha; t\rangle$  有:

$$\sum_n e^{i\theta_n(t)} \left[ \dot{c}_n(t) |n; t\rangle + c_n(t) \frac{\partial}{\partial t} |n; t\rangle \right] = 0. \quad (2.157)$$

Thus, we have

$$\dot{c}_m(t) = - \sum_n c_n(t) e^{i[\theta_n(t) - \theta_m(t)]} \langle m; t | \left[ \frac{\partial}{\partial t} |n; t\rangle \right]. \quad (2.158)$$

We let  $\langle m; t |$  act on both sides of (2.154), then take the time derivative to get:

$$\langle m; t | \dot{H} | n; t \rangle = [E_n(t) - E_m(t)] \langle m; t | \left[ \frac{\partial}{\partial t} |n; t\rangle \right]. \quad (2.159)$$

Thus, we have

$$\dot{c}_m(t) = -c_m(t) \langle m; t | \left[ \frac{\partial}{\partial t} |m; t\rangle \right] - \sum_{n, n \neq m} c_n(t) e^{i(\theta_n - \theta_m)} \frac{\langle m; t | \dot{H} | n; t \rangle}{E_n - E_m} \quad (2.160)$$

which is a formal solution to the general time-dependent problem.

现在我们可以应用绝热近似条件, 这等价于忽略上式的第二项, 即

$$\frac{|\langle m; t | \dot{H} | n; t \rangle|}{E_n - E_m} \equiv \frac{1}{\tau} \ll \langle m; t | \left[ \frac{\partial}{\partial t} |m; t\rangle \right] \sim \frac{E_m}{\hbar}. \quad (2.161)$$

换句话说, 哈密顿量变化的时间尺度  $\tau$  必须远大于态的相位因子所对应的“自然频率”的倒数??? 这是条件还是结果. 故有

$$c_n(t) = e^{i\gamma_n(t)} c_n(0). \quad (2.162)$$

其中,

$$\gamma_n(t) \equiv i \int_0^t \langle n; t' | \left[ \frac{\partial}{\partial t'} | n; t' \rangle \right] dt' \quad (2.163)$$

为 **Berry Phase**, 它是一个几何相位, 与态的动力学演化无关, 只与态在参数空间中的路径有关.

Therefore, in the adiabatic approximation, if a system starts out in an eigenstate  $|n\rangle$  of  $H(0)$ , then it remains in the eigenstate  $|n; t\rangle$  of  $H(t)$ , since  $c_i(0) = 0$  unless  $i = n$  in which case  $c_n(0) = 1$ . Using (5.216) with (5.223) we have, in an obvious notation,

$$|\alpha^{(n)}; t\rangle = e^{i\gamma_n(t)} e^{i\theta_n(t)} |n; t\rangle. \quad (2.164)$$

### 2.3.3 含时哈密顿量微扰理论 (积分数值解: Dyson Series)

考虑哈密顿量为(2.132), 除少数几个问题外, 式(2.144) 中  $c_n(t)$  通常不存在精确解. 我们只能满足于通过微扰展开来求近似解:

$$c_n(t) = c_n^{(0)} + c_n^{(1)} + c_n^{(2)} + \dots, \quad (2.165)$$

其中  $c_n^{(1)}, c_n^{(2)}, \dots$  分别表示在含时势强度参数的一阶、二阶等各阶的振幅.

The time-evolution operator in the interaction picture is defined by

$$|\alpha, t_0; t\rangle_I = U_I(t, t_0) |\alpha, t_0; t_0\rangle_I. \quad (2.166)$$

Differential equation for the state ket of the interaction picture is equivalent to

$$i\hbar \frac{d}{dt} U_I(t, t_0) = V_I(t) U_I(t, t_0) \quad (2.167)$$

We must solve this operator differential equation subject to the initial condition

$$U_I(t, t_0)|_{t=t_0} = 1. \quad (2.168)$$

First, let us note that the differential equation together with the initial condition is equivalent to the following integral equation:

$$U_I(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t V_I(t') U_I(t', t_0) dt' \quad (2.169)$$

We can obtain an approximate solution to this equation by iteration:

$$\begin{aligned} U_I(t, t_0) &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t V_I(t') \left[ 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t'} V_I(t'') U_I(t'', t_0) dt'' \right] dt' \\ &= 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' V_I(t') + \left( \frac{-i}{\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' V_I(t') V_I(t'') \end{aligned} \quad (2.170)$$

This series is known as the **Dyson series** after Freeman J. Dyson, who applied this method to covariant quantum electrodynamics (QED).

研究  $U_I(t, t_0)$  是有意义, 因为由证明知, However, the **transition probability** defined as the square of the modulus of  $\langle n|U(t, t_0)|i \rangle$  is the same as the analogous quantity in the interaction picture

$$|\langle n|U_I(t, t_0)|i \rangle|^2 = |\langle n|U(t, t_0)|i \rangle|^2. \quad (2.171)$$

并且有:

$$c_n(t) = \langle n|U_I(t, t_0)|i \rangle. \quad (2.172)$$

Thus, we now go back to the perturbation expansion for  $U_I(t, t_0)$  and expand  $c_n(t)$  as in (2.165). We then have:

$$\begin{aligned} c_n^{(0)}(t) &= \delta_{ni} \quad (\text{independent of } t) \\ c_n^{(1)}(t) &= \frac{-i}{\hbar} \int_{t_0}^t \langle n|V_I(t')|i \rangle dt' \\ &= \frac{-i}{\hbar} \int_{t_0}^t e^{i\omega_{ni}t'} V_{ni}(t') dt' \\ c_n^{(2)}(t) &= \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \sum_m \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' e^{i\omega_{nm}t'} V_{nm}(t') e^{i\omega_{mi}t''} V_{mi}(t'') \end{aligned} \quad (2.173)$$

where

$$e^{i(E_n - E_i)t/\hbar} = e^{i\omega_{ni}t}.$$

故  $t$  时刻, 发现系统由  $|i \rangle \rightarrow |n \rangle$  with  $n \neq i$  的跃迁概率为:

$$P_{i \rightarrow n}(t) = \left| c_n^{(1)}(t) + c_n^{(2)}(t) + \dots \right|^2. \quad (2.174)$$

又根据 Dyson 级数展开, 微扰论成立蕴含了条件:

$$|P_{i \rightarrow n}| \ll 1, \quad \text{for } i \neq n. \quad (2.175)$$

这是因为, 对  $n \neq i$ ,  $c_n(t)$  从 0 开始, 通常是  $\mathcal{O}(V)$  的量; 对  $n = i$ ,  $c_i(t)$  从 1 开始, 为  $1 + \mathcal{O}(V)$  量.

这里其实就是数值分析中的一种微分方程数值解法 **Picard 迭代** 赋予了物理意义, 该数值解法常用于把微分方程写成积分形式后, 取一个初始猜测  $y^{(0)}(x)$ , 然后通过如下积分式来求解:

$$y^{(k+1)}(x) = y(x_0) + \int_{x_0}^x f(t, y^{(k)}(t)) dt \quad (2.176)$$

### 2.3.4 含时微扰例子: Constant Perturbation and Harmonic Perturbation

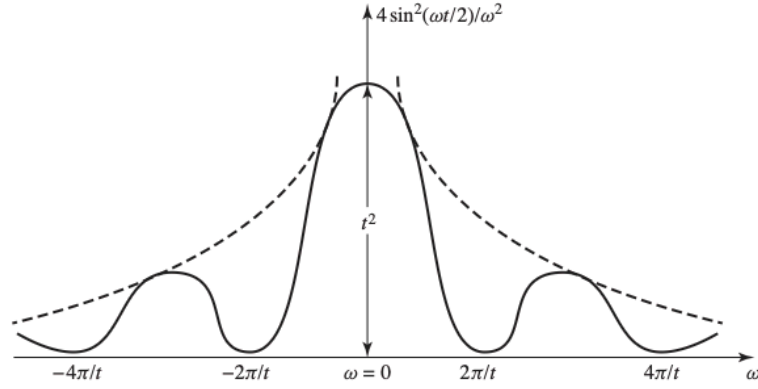
设在  $t = 0$  时开入恒定扰动  $V(t) = V$ , 一阶振幅为

$$c_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t e^{i\omega_{ni}t'} V_{ni} dt' = -\frac{V_{ni}}{\hbar} \frac{e^{i\omega_{ni}t} - 1}{\omega_{ni}}, \quad (2.177)$$

因此转移概率 1 阶项为:

$$|c_n^{(1)}(t)|^2 = \frac{|V_{ni}|^2}{\hbar^2} \frac{4 \sin^2\left(\frac{\omega_{ni}t}{2}\right)}{\omega_{ni}^2} = \frac{|V_{ni}|^2}{|E_n - E_i|^2} 4 \sin^2\left(\frac{\omega_{ni}t}{2}\right). \quad (2.178)$$

其中  $\omega_{ni} = \frac{E_n - E_i}{\hbar}$ , 如果此处将  $E_n$  看作一连续变量, 故我们假设跃迁末态是连续的. 故将上式中的  $\omega_{ni}$  更换为  $\omega$ , 可以画出固定  $t$  时的, 能量跃迁概率分布图, 即  $4 \sin^2(\omega t/2)/\omega^2$  的分布图:



Plot of  $4 \sin^2(\omega t/2)/\omega^2$  versus  $\omega$  for a fixed  $t$ , where in  $\omega = (E_n - E_i)/\hbar$  we have regarded  $E_n$  as a continuous variable.

图 12:  $4 \sin^2(\omega t/2)/\omega^2$  示意图.

首先, 讨论  $|i\rangle \rightarrow |n\rangle, i \neq n$  的情况, 对微扰论成立的条件要求

$$P_{i \rightarrow n} \ll 1 \text{ 或 } |V_{ni}|^2 \ll \Delta E^2 \equiv |E_n - E_i|^2. \quad (2.179)$$

可以看出, 到不同末态的微扰引起的跃迁矩阵元的贡献被跃迁出初末态的能级差压低, 所以跃迁到相差较远能级的几率通常要小. 接下来做详细解释, 由图(12)显示, 当  $t$  给定时, 函数

$$f(\omega_{ni}) \equiv \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{ni}t}{2}\right)}{\omega_{ni}^2} \quad (2.180)$$

随  $\omega_{ni}$  的变化规律为图中实线. 当  $t$  有限时, 初态到末态的跃迁主要是发生在  $\omega_{ni} = \pm \frac{2\pi}{t} \sim 0$  附近, 即初末态能量接近的能级之间跃迁几率较大; 能级相差越大, 跃迁几率越小. 两能级之间的振荡效应导致  $\omega_{ni}t \simeq k\pi$  时跃迁几率为零. 因为正弦函数的贡献小于分母中能量差的贡献, 所以跃迁几率的性质由能级差 (图中虚线) 主导, 也就是  $\frac{1}{\omega^2}$ . 接下来考虑时间  $t$  的两个极限情形, 借此可以反映出能量-时间不确定性关系.

当  $t \rightarrow 0$  时, 跃迁几率和跃迁起始状态 ( $\omega_{ni}$ ) 无关,

$$\lim_{t \rightarrow 0} P_{i \rightarrow n}(t) = \frac{|V_{ni}|^2}{\hbar^2} t^2 \quad (2.181)$$

即体系从初始状态可以跃迁到满足  $V_{ni} \neq 0$  的所有末态 (跃迁几率很小, 几乎可以看作等概率), 并且到每一个末态的概率仅和微扰作用导致的跃迁矩阵元  $V_{ni}$  有关, 画出  $t \rightarrow 0$  时的  $|c_n^{(1)}(t)|^2$  图为:

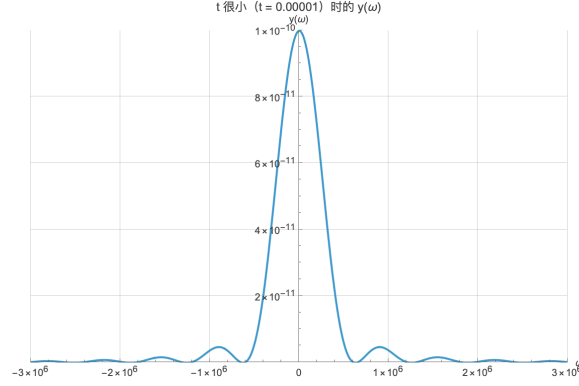


图 13:  $t \rightarrow 0$  时的  $|c_n^{(1)}(t)|^2$  图 (注意纵坐标范围极小, 横坐标范围极大).

此时, 该情况可以看作, 对哈密顿量  $H = H_0 + V$ , 进行时间为  $t \rightarrow 0$  的观察, 能量精度为  $\Delta E \sim \hbar/t \rightarrow \infty$ , 所以能量本征态的分布非常宽, 几乎所有能级都可以被观察到 (因为态  $|i\rangle$  有向任意态跃迁的几率). 接着研究  $t \rightarrow \infty$  的情况.

当  $t \rightarrow \infty$  时, 随着时间增加, 最高峰变得越来越陡峭 (狭窄). 利用

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 yt}{\pi y^2 t} = \delta(y), \quad (2.182)$$

可得改极限下

$$\frac{1}{(\omega_{ni}/2)^2} \sin^2 \left( \frac{\omega_{ni}}{2} t \right) = 2\pi t \hbar \delta(\hbar \omega_{ni}) = 2\pi t \hbar \delta(E_f - E_i), \quad (2.183)$$

故而, 当微扰作用时间足够长, 远大于体系两能级之间的特征时间时,  $\omega_{ni} t \gg 1$ , 跃迁几率为

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P_{i \rightarrow n}(t) = \frac{2\pi t}{\hbar} |V_{ni}|^2 \delta(E_n - E_i). \quad (2.184)$$

此时跃迁仅仅发生在能量相等的两个能级之间. 因为 Delta 函数只在其变量连续时才有意义, 这就意味着上式适用于连续的跃迁末态情形. 画出  $t \rightarrow \infty$  时的  $|c_n^{(1)}(t)|^2$  图为:

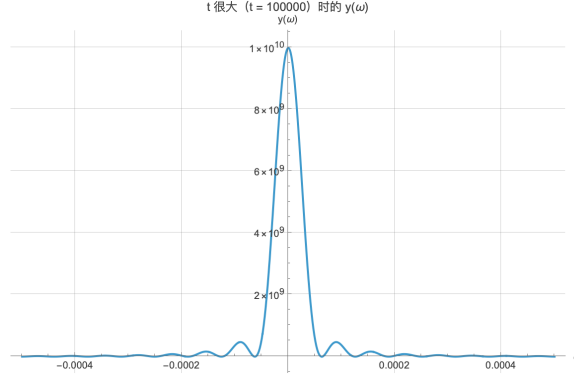


图 14:  $t \rightarrow \infty$  时的  $|c_n^{(1)}(t)|^2$  图 (注意纵坐标范围极大, 横坐标范围极小).

此时, 该情况可以看作, 对哈密顿量  $H = H_0 + V$ , 进行时间为  $t \rightarrow \infty$  的观察, 能量精度为  $\Delta E \sim \hbar/t \rightarrow 0$ , 所以只能观察到能量本征态非常窄的分布, 即只能观察到能量守恒附近态的跃迁, 其余态的跃迁几率为 0. 注意, 这里的"时间-能量不确定性关系"和动量-位置不确定性关系是不同的, 在非相对论量子力学中, 后者都是算符和可观测量, 是严格成立的, 但是在非相对论量子力学条件下, 前者只是一个参数, 而不是一个可观测量.

接下来讨论  $|i\rangle \rightarrow |i\rangle$  的情况, we are interested in the total probability, that is, the transition probabilities summed over final states with  $E_n \simeq E_i$ :

$$\sum_{n, E_n \simeq E_i} |c_n^{(1)}|^2. \quad (2.185)$$

It is customary to define the density of final states as the number of states within energy interval  $(E, E + dE)$  as  $\rho(E)dE$ . We can then write (2.185) as

$$\begin{aligned} \sum_{n, E_n \simeq E_i} |c_n^{(1)}|^2 &\Rightarrow \int dE_n \rho(E_n) |c_n^{(1)}|^2 \\ &= 4 \int \sin^2 \left[ \frac{(E_n - E_i)t}{2\hbar} \right] \frac{|V_{ni}|^2}{|E_n - E_i|^2} \rho(E_n) dE_n \end{aligned} \quad (2.186)$$

As  $t \rightarrow \infty$ , we can take advantage of  $|V_{ni}|^2$  outside the integral sign and perform the integration with the  $\delta$ -function:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int dE_n \rho(E_n) |c_n^{(1)}(t)|^2 = \left( \frac{2\pi}{\hbar} \right) \overline{|V_{ni}|^2} \rho(E_n) t \Big|_{E_n \simeq E_i}. \quad (2.187)$$

故  $t \rightarrow \infty$  的总的有效的迁移率正比于时间  $t$ , 这其实是图(12)的最高峰面积的结果. 接下来定义跃迁率或跃迁速率 (transition rate), 即单位时间内的跃迁几率, 为:

$$\frac{d}{dt} \left( \sum_n |c_n^{(1)}|^2 \right) \quad (2.188)$$

与  $t$  无关, 是一个常数. 把上式记作  $w_{i \rightarrow [n]}$ , 其中  $[n]$  表示能量与  $i$  相近的一组末态, 则得到

$$w_{i \rightarrow [n]} = \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|V_{ni}|^2} \rho(E_n) \Big|_{E_n \simeq E_i}, \quad (2.189)$$

只要一阶时间依赖微扰理论仍然适用, 它就与  $t$  无关. 这个公式在实际中极其重要; 它通常被称为**费米黄金法则 (Fermi's golden rule)**, 尽管时间依赖微扰理论的基本形式主义实际上出自狄拉克. 我们有时也把式(2.189) 写成:

$$w_{i \rightarrow n} = \left( \frac{2\pi}{\hbar} \right) |V_{ni}|^2 \delta(E_n - E_i), \quad (2.190)$$

其中要理解: 这个表达式需要和  $\int dE_n \rho(E_n)$  一起积分才有意义.

我们还应理解  $\overline{|V_{ni}|^2}$  的含义. 如果末态  $|n\rangle$  构成一个准连续谱, 那么当  $|n\rangle$  彼此相似时, 矩阵元  $V_{ni}$  往往也彼此相似. 然而, 也可能出现这样的情况: 具有相同  $E_n$  的所有能量本征态, 它们的矩阵元并不一定相似. 比如在弹性散射中, 决定散射截面的  $|V_{ni}|^2$  可能依赖于末态动量方向. 此时我们要考虑的末态“集合”不仅要具有近似相同的能量, 还必须具有近似相同的动量方向. 这个点在讨论光电效应时会更清楚.

总结一下, 这里在考虑时间尺度时会遇到一些问题,<sup>1</sup> 阶微扰展开算出来的结果一般都是与时间  $t$  成线性相关的, 但是注意体系是否是封闭的, 即是否有源粒子进行补充, 另外就是时间尺度是相对的.

接下来简单介绍一下**谐扰动 (Harmonic Perturbation)**, 考虑扰动为:

$$V(t) = \mathcal{V} e^{i\omega t} + \mathcal{V}^\dagger e^{-i\omega t}, \quad (2.191)$$

where  $\mathcal{V}$  may still depend on  $\mathbf{x}, \mathbf{p}, \mathbf{s}$ , and so on.

可以求出一阶跃迁振幅为:

$$\begin{aligned} c_n^{(1)} &= \frac{-i}{\hbar} \int_0^t \left( \mathcal{V}_{ni} e^{i\omega t'} + \mathcal{V}_{ni}^\dagger e^{-i\omega t'} \right) e^{i\omega_{ni} t'} dt' \\ &= \frac{1}{\hbar} \left[ \frac{1 - e^{i(\omega + \omega_{ni})t}}{\omega + \omega_{ni}} \mathcal{V}_{ni} + \frac{1 - e^{i(\omega_{ni} - \omega)t}}{-\omega + \omega_{ni}} \mathcal{V}_{ni}^\dagger \right] \end{aligned} \quad (2.192)$$

where,

$$\begin{aligned} \text{as } t \rightarrow \infty, \left| c_n^{(1)} \right|^2 \text{ is appreciable only if} \\ \omega_{ni} + \omega \simeq 0 \quad \text{or} \quad E_n \simeq E_i - \hbar\omega \\ \omega_{ni} - \omega \simeq 0 \quad \text{or} \quad E_n \simeq E_i + \hbar\omega. \end{aligned} \quad (2.193)$$

We will find that the apparent lack of energy conservation is compensated by the energy given out to, or energy taken away from, the “external” potential  $V(t)$ , which will show that a time-dependent perturbation can be regarded as an inexhaustible source or sink of energy.



同时有类似于费米黄金法则的跃迁率公式:

$$\begin{aligned}
 w_{i \rightarrow [n]} &= \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|\mathcal{V}_{ni}|^2} \rho(E_n) \Big|_{E_n \cong E_i - \hbar\omega} \\
 w_{i \rightarrow [n]} &= \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|\mathcal{V}_{ni}^\dagger|^2} \rho(E_n) \Big|_{E_n \cong E_i + \hbar\omega} \\
 w_{i \rightarrow n} &= \frac{2\pi}{\hbar} \left\{ \overline{|\mathcal{V}_{ni}|^2} + \overline{|\mathcal{V}_{ni}^\dagger|^2} \right\} \delta(E_n - E_i \pm \hbar\omega).
 \end{aligned} \tag{2.194}$$

### 2.3.5 经典辐射场的相互作用例子: 光电效应和吸收截面

现在介绍经典场下的, 吸收和受激辐射 (Absorption and Stimulated Emission), 考虑系统哈密顿量为:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + e\phi(\mathbf{x}) - \frac{e}{m_e c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}, \tag{2.195}$$

其中  $H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + e\phi(\mathbf{x})$ , 微扰项为  $-\frac{e}{m_e c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ , 其中  $A$  为平面波形式的单色场:

$$\mathbf{A} = A_0 \hat{\varepsilon} \left[ e^{i(\omega/c)\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x} - i\omega t} + e^{-i(\omega/c)\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x} + i\omega t} \right]. \tag{2.196}$$

其中  $\hat{\varepsilon}$  和  $\hat{\mathbf{n}}$  分别是 (线) 偏振方向和传播方向. 对比周期微扰势(2.191), 可计算出微扰项:

$$-\left(\frac{e}{m_e c}\right) \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} = -\left(\frac{e}{m_e c}\right) A_0 \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} \left[ e^{i(\omega/c)\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x} - i\omega t} + e^{-i(\omega/c)\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x} + i\omega t} \right] \tag{2.197}$$

现在考虑吸收情况, 我们有:

$$\mathcal{V}_{ni}^\dagger = -\frac{eA_0}{m_e c} \left( e^{i(\omega/c)(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x})} \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} \right)_{ni} \tag{2.198}$$

令  $t \rightarrow \infty$ , 有:

$$w_{i \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2}{m_e^2 c^2} |A_0|^2 \left| \left\langle n \left| e^{i(\omega/c)(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x})} \hat{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} \right| i \right\rangle \right|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega). \tag{2.199}$$

$\delta$  函数的含义是很清楚的: 如果  $|n\rangle$  构成连续谱 (即自由态或散射态 scattering state), 我们只需与态密度  $\rho(E_n)$  一起积分即可。若  $|n\rangle$  是离散态 (即束缚态 bounding state), 由于  $|n\rangle$  不可能是基态 (尽管它仍可能对应某个束缚态能级), 它的能量也不可能无限尖锐; 可能会因为寿命有限而产生天然展宽; 也可能存在由于碰撞导致的展宽机制。在这些情况下, 我们把  $\delta(\omega - \omega_{ni})$  理解为

$$\delta(\omega - \omega_{ni}) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \left( \frac{\gamma}{2\pi} \right) \frac{1}{[(\omega - \omega_{ni})^2 + \gamma^2/4]}. \tag{2.200}$$

最后, 入射的电磁波本身也不是完全单色的; 事实上, 它总会具有一个有限的频率宽度 (这里指的是  $\omega$ ).

Finally, the incident electromagnetic wave itself is not perfectly monochromatic(单色, 即电磁波只有一个频率成分); in fact, there is always a finite frequency width. We derive an absorption cross section as

$$\frac{(\text{Energy/unit time}) \text{ absorbed by the atom } (i \rightarrow n)}{\text{Energy flux of the radiation field}}. \quad (2.201)$$

For the energy flux (energy per area per unit time), classical electromagnetic theory gives us

$$c\mathcal{U} = \frac{1}{2\pi} \frac{\omega^2}{c} |A_0|^2,$$

Putting everything together, we get (remembering that  $\hbar\omega$  is the energy absorbed by the atom for each absorption process)

$$\begin{aligned} d\sigma_{abs} &= \frac{\hbar\omega_{ni} \cdot \omega_{i \rightarrow n}(t)}{c\mathcal{U}} \\ &= \frac{\hbar\omega_{ni}(2\pi/\hbar) (e^2/m_e^2 c^2) |A_0|^2 \left| \langle n | e^{i(\omega/c)(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x})} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | i \rangle \right|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega)}{(1/2\pi) (\omega^2/c) |A_0|^2} \\ &= \frac{4\pi^2 \hbar}{m_e^2 \omega_{ni}} \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right) \left| \langle n | e^{i(\omega/c)(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x})} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | i \rangle \right|^2 \delta(E_n - E_i - \hbar\omega) \\ &= 4\pi^2 \alpha \omega_{ni} |\langle n | x | i \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{ni}). \end{aligned} \quad (2.202)$$

where, equation(2.202) has the correct dimension  $[1/(M^2/T)] (M^2 L^2/T^2) T = L^2$  if we recognize that  $\alpha = e^2/\hbar c \simeq 1/137$  (dimensionless) and  $\delta(E_n - E_i - \hbar\omega) = (1/\hbar)\delta(\omega_{ni} - \omega)$ , where  $\delta(\omega_{ni} - \omega)$  has time dimension  $T$ .

现在解释一下式(2.202)的物理意义. 对单个态的跃迁来说,  $\hbar\omega \cdot \omega_{i \rightarrow n}(t)$  的含义是单位时间内有效吸收了射单色光  $\hbar\omega \cdot \omega_{i \rightarrow n}(t)$  的能量, 其中  $\omega_{i \rightarrow n}(t)$  的量纲为  $\frac{1}{T}$ , 也就是跃迁速率. 分母为单位时间单位面积入射光能量流. 故  $d\sigma_{abs}$  可以理解为, 有效跃迁吸收能量的等效面积与提供能量流的入射光能量的等效面积的比值. 这就是**吸收截面 (absorption cross section)** 的物理意义.

介绍完以上定义后, 我们考虑当原子被放在辐射场中电子的逃逸行为. 整个过程可以看作电子从某个束缚态跃迁到能量  $E > 0$  的自由态 (散射态), 用  $|i\rangle$  来表示束缚态, 用  $|n\rangle$  来表示连续谱态. 连续谱态可以近似取为一个平面波态  $|\mathbf{k}_n\rangle$ . 接下来对其进行简单的物理意义解释:

对三维空间中自由粒子的波函数 (散射态), 首先利用变长为  $L$  的 Box condition 来归一化平面波, 有波函数为:

$$\langle \mathbf{x} | \mathbf{k}_n \rangle = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{x}}. \quad (2.203)$$

其中:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m_e}, \quad \mathbf{p}_n = \hbar \mathbf{k}_n, k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \dots \quad (2.204)$$

注意, 这里  $k_n$  是关于  $E_n$  的函数. 当  $L \rightarrow \infty$  时, 波矢  $\mathbf{k}_n$  变为连续变量, 其物理意义为:  $\mathbf{k}$  是平面波相位在空间的变化率 (空间频率向量), 方向给出传播方向, 大小给出波长; 同时它与动量直接成正

比. 这里的  $n$  为整数, 可以认为标记了某一个自由态  $|n\rangle$ . 考虑三维晶格点数  $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ ,  $n$  正是该晶格中径向矢量的大小, 并且该径向矢量方向与末态动量方向一致, 由

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{n^2 (2\pi)^2}{L^2}. \quad (2.205)$$

知, 落在  $E, E + dE, d\Omega$  内的末态数量为:

$$\begin{aligned} n^2 d\Omega \frac{dn}{dE} dE &= \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 (\mathbf{k}_n^2) \frac{dk_n}{dE} d\Omega dE \\ &= \left( \frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{m_e}{\hbar^2} k_n dE d\Omega \end{aligned} \quad (2.206)$$

这里, 由于自由态的 Box condition,  $L \rightarrow \infty$ , 则可视  $E$  为连续的, 且波矢  $k_n$  是关于  $E$  的函数, 对(2.202)乘以态密度  $\rho(E)$  并对其关于  $dE$  积分有:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4\pi^2 \alpha \hbar}{m_e^2 \omega} \left| \langle \mathbf{k}_n | e^{i(\omega/c)(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{x})} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p} | i \rangle \right|^2 \frac{m_e k_n L^3}{\hbar^2 (2\pi)^3}. \quad (2.207)$$

也被称为**微分吸收截面 (differential absorption cross section)**. 该公式描述了电子从束缚态跃迁到自由态的过程, 即光电效应.

另外需要注意的是, 这里考虑的是类氢原子核外电子在辐射场下由束缚态吸收光子能量跃迁到自由态的过程, 这里给定的能量  $\hbar\omega$  要大于  $13.6\text{eV}$ , 否则光子只能跃迁为束缚态, 而无法到自由态.

## 2.4 散射理论 (Scattering Theory)

This chapter is devoted to the theory of scattering processes. These are processes in which a **continuum initial state** is transformed into a **continuum final state**, through the action of some potential which we will treat as a time-dependent perturbation. Such processes are of enormous significance. They are the primary way in which we learn experimentally about distributions in mass, charge, and, in general, potential energy for molecular, atomic, and subatomic systems.

### 2.4.1 用含时微扰来研究散射理论

考虑与章节2.3.5类似的哈密顿量  $H = H_0 + V(x)$ , 但这里的  $H_0$  为动能项 (kinetic-energy operator), 本征值为自由态, 即:

$$H_0 |\mathbf{k}\rangle = E_k |\mathbf{k}\rangle, \quad E_k = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}. \quad (2.208)$$

We denote the plane wave eigenvectors of  $H_0$  by  $|\mathbf{k}\rangle$  and we assume that the scattering potential  $V(\mathbf{r})$  is time independent.

We also need to deal with the fact that both the initial and final states exist only asymptotically. We have

$$\langle n | U_I(t, t_0) | i \rangle = \delta_{ni} - \frac{i}{\hbar} \langle n | V | i \rangle \int_{t_0}^t e^{i\omega_{ni}t'} dt' \quad (2.209)$$

In this case, as  $t \rightarrow \infty$  we saw a "transition rate" emerge as Fermi's golden rule. So, in order to also accommodate  $t_0 \rightarrow -\infty$ , we define a matrix  $T$  as follows:

$$\langle n|U_I(t, t_0)|i\rangle = \delta_{ni} - \frac{i}{\hbar} T_{ni} \int_{t_0}^t e^{i\omega_{ni}t' + \varepsilon t'} dt' \quad (2.210)$$

where  $\varepsilon > 0$  and  $t \ll (1/\varepsilon)$ . Thus, we can now define the scattering (or  $S$ ) matrix in terms of the matrix:

$$\begin{aligned} S_{ni} &= \lim_{t \rightarrow \infty} \left[ \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \langle n|U_I(t, -\infty)|i\rangle \right] \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \left[ \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left( \delta_{ni} - \frac{i}{\hbar} T_{ni} \int_{-\infty}^t e^{i\omega_{ni}t' + \varepsilon t'} dt' \right) \right] \\ &= \delta_{ni} - \frac{i}{\hbar} T_{ni} \lim_{t \rightarrow \infty} \left[ \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{e^{(i\omega_{ni} + \varepsilon)t}}{i\omega_{ni} + \varepsilon} \right] \\ &= \delta_{ni} - 2\pi i \delta(E_n - E_i) T_{ni} \end{aligned} \quad (2.211)$$

这里详述一下  $\lim_{t \rightarrow \infty} \left[ \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{e^{(i\omega_{ni} + \varepsilon)t}}{i\omega_{ni} + \varepsilon} \right]$  的计算过程:

首先证明

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{e^{i(x-i\varepsilon)t}}{x - i\varepsilon} = 2\pi i \delta(x). \quad (2.212)$$

由定义知, 若要证  $\delta$  函数等式成立, 可以通过两边同乘任意可积函数, 然后在  $[-\infty, \infty]$  内积分证得, 即要证明:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{e^{i(x-i\varepsilon)t}}{x - i\varepsilon} f(x) = 2\pi i \int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x) f(x) = 2\pi i f(0). \quad (2.213)$$

取围道, 由 Jordan 引理和留数定理, 有

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{e^{i(x-i\varepsilon)t}}{x - i\varepsilon} f(x) = 2\pi i f(i\varepsilon) \quad (2.214)$$

令  $\varepsilon \rightarrow 0$  可得最后结果.

#### 2.4.2 Transition Rates and Cross Sections

We define the transition rate as

$$w(i \rightarrow n) = \frac{d}{dt} |\langle n|U_I(t, -\infty)|i\rangle|^2 \quad (2.215)$$

where for  $|i\rangle \neq |n\rangle$  we have

$$\langle n|U_I(t, -\infty)|i\rangle = -\frac{i}{\hbar} T_{ni} \int_{-\infty}^t e^{i\omega_{ni}t' + \varepsilon t'} dt' = -\frac{i}{\hbar} T_{ni} \frac{e^{i\omega_{ni}t + \varepsilon t}}{i\omega_{ni} + \varepsilon} \quad (2.216)$$

and therefore

$$w(i \rightarrow n) = \frac{d}{dt} \left[ \frac{1}{\hbar^2} |T_{ni}|^2 \frac{e^{2\varepsilon t}}{\omega_{ni}^2 + \varepsilon^2} \right] = \frac{1}{\hbar^2} |T_{ni}|^2 \frac{2\varepsilon e^{2\varepsilon t}}{\omega_{ni}^2 + \varepsilon^2}. \quad (2.217)$$

We need to take  $\varepsilon \rightarrow 0$  for finite values of  $t$ , and then  $t \rightarrow \infty$ . Clearly, this will send  $w \rightarrow 0$  if  $\omega_{ni} \neq 0$  so we see something like  $\delta(\omega_{ni})$  emerging. In fact, since

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\omega^2 + \varepsilon^2} d\omega = \frac{\pi}{\varepsilon} \quad (2.218)$$

for  $\varepsilon > 0$ , we have, for finite  $t$ ,

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\varepsilon e^{2\varepsilon t}}{\omega_{ni}^2 + \varepsilon^2} = \pi \delta(\omega_{ni}) = \pi \hbar \delta(E_n - E_i). \quad (2.219)$$

Therefore, the transition rate is

$$w(i \rightarrow n) = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{ni}|^2 \delta(E_n - E_i) \quad (2.220)$$

which is independent of time, so the limit as  $t \rightarrow \infty$  is trivial. This expression is strikingly similar to Fermi's golden rule, except that  $V_{ni}$  has been replaced by the more general  $T_{ni}$ . We will see below how to determine the matrix elements  $T_{ni}$  in general. First, however, let us continue with this discussion and use the transition rate to express the scattering cross section.

同样原理, 算出:

$$w(i \rightarrow n) = \frac{mkL^3}{(2\pi)^2 \hbar^3} |T_{ni}|^2 d\Omega \quad (2.221)$$

有散射截面结果:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{mL^3}{2\pi \hbar^2} \right)^2 |T_{ni}|^2. \quad (2.222)$$

### 2.4.3 Lippmann-Schwinger equation

### 2.4.4 散射振幅的定义与求解

### 2.4.5 光学定理 (The Optical Theorem)

### 2.4.6 The Born Approximation 和汤川势 (Yukawa potential)

### 2.4.7 相差和分波法 (Phase Shifts and Partial Waves)

### 2.4.8 Eikonal Approximation